Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

Otdel. Khim. Nauk

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

No. **4**

АПРЕЛЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1959

Адрес редакции: Москва, Ленинский проспект, 47
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Технический редактор *Т. А. Михайлова*

Т-01595 Подписано к печати 13/IV 1959 г. Формат бумаги 70×108[1]/16 Бум. л. 6
Печ. л. 16,44+1 вкл. Уч.-изд. л. 19,0 Тираж 3240 экз. Заказ 1437

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 4

XXI ВНЕОЧЕРЕДНОЙ СЪЕЗД КПСС И ЗАДАЧИ ХИМИИ

XXI внеочередной съезд Коммунистической партии Советского Союза определил великие цели и задачи нового периода в жизни нашей страны — периода развернутого строительства коммунистического общества. На съезде получил научное обобщение гигантский опыт хозяйственного и культурного строительства в СССР и был обсужден великий план построения коммунизма. Наступил решающий этап соревнования с капиталистическим миром, когда должна быть выполнена историческая задача — догнать и перегнать наиболее развитые капиталистические страны по производству продукции на душу населения.

XXI съезд всесторонне обсудил и одобрил доклад товарища Н. С. Хрущева «О контрольных цифрах развития народного хозяйства СССР на 1959—1965 годы» и с большим воодушевлением единогласно принял решения, которые вооружают партию и советский народ величественной программой строительства коммунизма. В решениях Съезда сформулированы стоящие перед страной главные задачи во всех областях развития экономики, культуры, народного благосостояния и дальнейшего укрепления могущества нашей Родины. «Выиграв экономическое соревнование с США, — сказал товарищ Н. С. Хрущев, — мы завершим только первый этап коммунистического строительства. Достигнутый на этом этапе уровень экономического развития для нас вовсе не конечная станция, а лишь разъезд, на котором мы сможем перегнать самую развитую капиталистическую страну, оставить ее на этом разъезде, а самим двигаться вперед». Преимущество в темпах развития всегда принадлежало социалистической системе хозяйства, и в нынешнем семилетии народное хозяйство страны и его основа — тяжелая промышленность будет, как и раньше, развиваться темпами, опережающими развитие экономики капиталистических стран и в том числе Соединенных Штатов Америки. Проблема максимального выигрыша времени в мирном экономическом соревновании социализма с капитализмом является коренной проблемой наступившего семилетия. Со значительным опережением по сравнению с ведущими капиталистическими странами будет развиваться у нас в стране и подготовка специалистов с высшим и средним специальным образованием. При этом съездом в контрольных цифрах развития народного хозяйства отмечается, что наибольший рост выпуска инженеров будет по специальностям химической технологии, автоматики, вычислительной техники, радиоэлектроники и другим отраслям новой техники. В контрольных цифрах отражена тенденция все убыстряющихся темпов развития всех отраслей науки и намечена широкая программа научно-исследовательских работ, концентрация научных сил и средств на важнейших исследованиях, имеющих теоретическое и практическое значение. Государством выделены крупные средства для строительства новых научных учреждений, оснащения институтов и лабораторий новейшим оборудованием.

В области химических наук важнейшей задачей является всемерное расширение теоретических исследований, способствующих разработке новых усовершенствованных технологических процессов и созданию синтетических материалов со свойствами, удовлетворяющими запросы современной техники. Огромное значение приобретет использование достижений физики и химии в биологии.

На основе развития химии и химической технологии контрольными цифрами предусматриваются высокие темпы развития химической промышленности. Общий объем производства химической продукции будет увеличен примерно в 3 раза, причем на развитие химической промышленности предусматривается выделить 100—105 млрд. руб. Широкое развитие должно получить производство синтетических материалов: производство искусственных волокон увеличится в 4 раза, из них наиболее ценных — синтетических волокон в 12—13 раз, пластических масс и синтетических смол более чем в 7 раз, синтетического каучука более чем в 2,5 раза.

С учетом требований современной техники произойдут значительные качественные и количественные изменения в ассортименте химической продукции. Так, например, в десятки раз возрастут мощности по карбамидным и полиамидным смолам, кремнеорганическим соединениям, полиэфирным смолам для стеклопластиков. Увеличится производство полиэтилена; будет выпускаться полипропилен. Рост производства высокополимеров потребует расширения синтеза исходных мономеров и получения ряда вспомогательных веществ, как, например, красителей, антистарителей, растворителей, поверхностно-активных веществ, а также хлора, серной и азотной кислот. Большие количества метилхлорида потребуются в связи с расширением производства кремнеорганических материалов. Производство синтетического волокна хлорин и ряда пластических масс потребует приблизительно в 10 раз увеличить мощности по винилхлориду. Развитие производства полимерных материалов будет осуществлено на новой сырьевой базе, главным образом на основе попутных газов нефтедобычи и природных газов. Производство азотных удобрений также будет в основном базироваться на использовании природных газов, что высвободит около 4 млрд. руб. капитальных вложений. Производство же синтетического каучука на основе попутных газов нефтедобычи позволит сэкономить около 1 млрд. 300 млн. руб. капитальных затрат. При этом ассортимент синтетических каучуков и количественное соотношение отдельных их видов претерпят значительные изменения. В масштабах примерно равных мощностям существующих заводов СК будет развернуто производство изопренового каучука. В 6 раз возрастут производственные мощности по хлоропреновому каучуку; резко увеличится производство бутилкаучука и дивинилнитрильного каучука. Большое внимание будет уделено полисилоксановому, полиуретановому, бутилакрилатному каучукам и ряду других. Намечается увеличение производства концентрированных минеральных удобрений, наиболее эффективных фосфорорганических препаратов для борьбы с вредителями и болезнями сельскохозяйственных культур. Будет создана крупная промышленность моющих средств. Производство в крупных масштабах новых видов синтетических продуктов даст возможность резко расширить выпуск высококачественных и дешевых предметов народного потребления, а также поднять технический уровень и экономику всех отраслей народного хозяйства. За семилетие должно быть построено заново или закончено строительство более 140 крупнейших химических предприятий и свыше 130 предприятий реконструировано. Предусматривается создание крупных комбинированных предприятий по комплексной переработке попутных и природных газов, а также газов нефтеперерабатывающих заводов и другого сырья.

Доля нефти и газа возрастет в общем объеме производства топлива в стране с 31 % в 1958 г. до 51 % в 1965 г., а доля угля снизится с 60 до 43 %. При этом расширение использования нефти и газа в качестве технологического и энергетического топлива и как сырья для химической промышленности приведет к значительной экономии топливных и сырьевых ресурсов и даст большую экономию общественного труда. Планируемая на 1965 г. добыча нефти до 230—240 млн. *т* и увеличение объемов ее переработки позволят полностью обеспечить страну высококачественными нефтепродуктами: бензинами, керосинами, дизельным топливом и маслами. Кон-

трольными цифрами предусмотрено увеличение мощностей по первичной переработке нефти в 2,2—2,3 раза, по каталитическому крекингу в 4,7 раза, каталитическому реформингу в 16—18 раз, по производству масел в 2 раза. Рост добычи и производства газа в 1965 г. возрастет до 150 млрд. $м^3$ (против 30 млрд. $м^3$ в 1958 г.), причем при удовлетворении всех потребностей в газе как химическом сырье и как топливе для населения более 80% всего добываемого газа намечено использовать в промышленности. Успешному использованию химической промышленностью нефтяных и природных газов будут способствовать разработанные в Советском Союзе новые принципы проведения медленных цепных химических реакций. На основе принципа стимулирования реакций создаются новые технологические процессы получения уксусной кислоты, формальдегида, метилэтилкетона.

Отмечая в своей резолюции значение развития металлургической промышленности, XXI съезд счел необходимым предусмотреть значительное увеличение как производства черных и цветных, так и редких металлов. Резкое увеличение производства последних потребует расширения научно-исследовательских работ в области редких элементов. Должны быть разработаны новые методы получения чистых и сверхчистых металлов и их соединений. В особо чистом состоянии должны быть получены полупроводниковые элементы и созданы физико-химические и кристаллохимические основы изыскания новых полупроводниковых материалов с заданными свойствами. Должна продолжаться разработка новых методов выделения и концентрирования ряда элементов с целью получения изотопов и источников излучения, используемых в промышленности, медицине и сельском хозяйстве. Развитие биологии в наступившем семилетии будет тесно связано с успехами пограничных областей физики и химии, причем большую роль будут играть такие отрасли науки, как биохимия, агрохимия, биофизика и ряд других. Перед химиками стоит задача резкого усиления работ по проблеме белка, по выяснению его химического строения, физической структуры и биологических функций. Эти работы позволят решить вопросы производства ряда ферментов, гормонов и усовершенствовать ряд технологических процессов в пищевой, кожевенной и текстильной промышленности. Для изучения физических и химических основ наследственности должны быть резко усилены работы по химии нуклеиновых кислот и нуклеопротеидов. Для дальнейшего усиления развития сельского хозяйства будут иметь большое значение изучение стимулирования роста растений, подавление вредной фауны и флоры и, следовательно, создание новых ростовых веществ, инсектицидов, гербицидов и дефолиантов. Для скорейшего решения основных задач в области химической науки созданы и создаются новые научные учреждения, расширяются существующие. В конце 1958 г. создан в Москве Институт нефтехимического синтеза Академии наук СССР с задачами изучения переработки нефти и углеводородных газов в полупродукты и продукты основного органического синтеза, полимерные материалы, органические кислоты, моющие вещества и многие другие. Для разработки ряда важнейших проблем современной химии созданы институты органической химии Академии наук СССР в Казани и Новосибирске. В Новосибирске создан также Институт катализа. В Москве организован Институт химии природных соединений с широкими задачами в области химии белка, антибиотиков, витаминов и других биологически важных соединений. Расширяется издание периодической литературы. Уже в текущем году советские химики получат два новых научных журнала: «Высокомолекулярные соединения» и «Радиохимия».

С целью резкого усиления работ по высокополимерам и мономерам приступлено к строительству нового, по современному оборудованного, здания Института элементоорганических соединений. В этом институте, а также в Институте химической физики созданы новые лаборатории,

в основном преследующие главную задачу расширения работ по химии высокомолекулярных соединений.

Все институты Отделения химических наук должны быстрее и решительнее перестраивать свою тематику в сторону развития важнейших направлений в химической науке. Нужно неослабно помнить, что коренная проблема наступающего семилетия — это проблема максимального выигрыша времени в мирном экономическом соревновании социализма с капитализмом, а фактор времени в научно-исследовательской работе не менее важен, чем в промышленности и сельском хозяйстве. Быстрее и организованней следует приступить к созданию всех предусмотренных семилетним планом развития науки новых химических институтов как в Академии наук СССР, ее Сибирском отделении и филиалах, так и в Академиях наук союзных республик, где в настоящее время уже выросли талантливые кадры, способные на высоком современном уровне вести научные исследования.

Товарищ Н. С. Хрущев в своем докладе на XXI съезде сказал, что «Семилетний план открывает перед нашими учеными и научными учреждениями широчайшее поле деятельности. Есть где применить силы и знания».

Советские ученые-химики приложат всю свою творческую энергию, знания и организаторский опыт, чтобы выполнить задания величественной программы коммунистического строительства в нашей стране.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 4

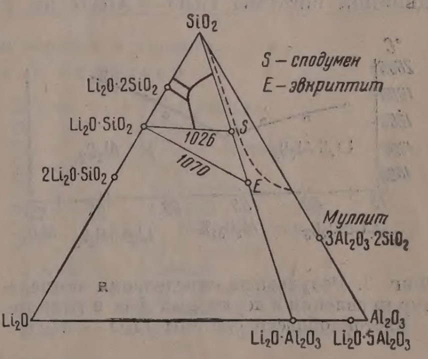
Ф. Я. ГАЛАХОВ

ИЗУЧЕНИЕ ГЛИНОЗЕМИСТОЙ ОБЛАСТИ ТРОЙНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ

СООБЩЕНИЕ 4. СИСТЕМА Li_2O—Al_2O_3—SiO_2

Изучение глиноземистой области тройных алюмосиликатных систем, в которых третьим компонентом является окись лития, натрия или калия, позволяет установить роль этих окислов при производстве и эксплуатации глиноземистых огнеупоров. Здесь первостепенное значение имеет вопрос о влиянии щелочей на устойчивость муллита — $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ — важнейшей составляющей муллитовых огнеупоров и других глиноземистых материалов.

Первое исследование смесей системы Li_2O — Al_2O_3 — SiO_2 принадлежит Барлетт [1]; она впервые наблюдала выделение из расплава особой формы глинозема, названной ею ζ-глиноземом. Октаэдры ζ-глинозема имеют показатель светопреломления 1,736 и удельный вес 3,6. Химический состав: Li_2O 0,35%; Al_2O_3 99,70%. Белянкин [2] показал, что ζ-форма не является новой модификацией глинозема, а представляет собой максимально уплотненный γ-глинозем. Так как в составах системы Li_2O— Al_2O_3—SiO_2 образуется именно эта форма γ-глинозема, содержащая некоторое количество лития, то в дальнейшем под термином γ-глинозем мы будем подразумевать γ-глинозем, стабилизированный литием, в отличие от широко известного γ-глинозема, получаемого из гидратов глинозема и обладающего иными, непостоянными значениями показателя светопреломления и плотности.



Фиг. 1. Диаграмма состояния системы Li_2O — Al_2O_3 — SiO_2 по ранее опубликованным работам

Хатч [3] исследовал разрез тройной диаграммы алюминат лития—кремнезем от 22 до 85% SiO_2. Эта система, по выражению автора, включает «пять или шесть» полей устойчивости следующих фаз: 1) кремнезема; 2) твердых растворов β-сподумена—кремнезема; 3) твердых растворов β-сподумена; 4) твердых растворов β-эвкриптита; 5) γ-глинозема; 6) алюмината лития. Определение температуры ликвидуса в составах, содержащих кремнезема <40%, не производилось, и граница между полями γ-глинозема и алюмината лития не установлена. Область тройной диаграммы с содержанием кремнезема >50% изучалась рядом авторов [4—6]. На фиг. 1 представлена диаграмма состояния тройной системы, построенная по результатам опубликованных работ.

Из химических соединений, расположенных недалеко от угла глинозема, алюминат лития $Li_2O \cdot Al_2O_3$, синтезированный Вейбергом [7] и Егером и Симеком [8], образует шести- или восьмиугольные пла-

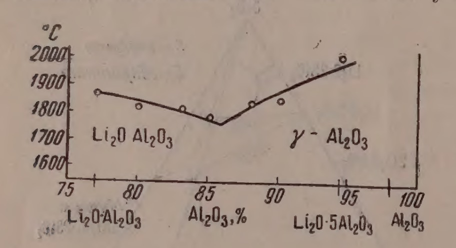
стинки со светопреломлением $n_e = 1{,}604$, $n_0 = 1{,}615$ и $n_0 - n_e = 0{,}012$. Хатч [3] приводит другие показатели для этого минерала: $n_0 = 1{,}624$, $n_e = 1{,}606$. Соединение $Li_2O \cdot 5Al_2O_3$ получено Кордесом [9]; оно имеет шпинельную структуру, плотность 3,606 и показатель светопреломления $n = 1{,}736$. Кордес изучал также γ-глинозем, стабилизированный литием. В результате рентгеновского исследования автор отмечает большое сходство физических свойств $Li_2O \cdot 5Al_2O_3$ и γ-глинозема.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика, применяемая для изучения гетерогенных равновесий, описана в нашем первом сообщении [10]. Окись лития вводилась в смеси в виде карбоната с маркой ч. д. а. При исследовании гетерогенных равновесий, когда пробы подвергаются нагреванию при высоких температурах, их состав может измениться в результате потери легколетучих окислов, в частности окислов щелочных металлов. В литературе приводятся различные способы приготовления и гомогенизации образцов заданного состава, содержащих щелочные окислы.

В настоящей работе образцы готовились путем сплавления смеси в электрической дуге. Сплавленные пробы анализировались на содержание щелочи. Как показал анализ, потеря щелочей составляла несколько десятых процента и только в отдельных случаях при содержании щелочи ~10% доходила до 1%. Другой способ приготовления проб состоял в том, что смеси подвергались особо длительному истиранию в агатовой ступке и спеканию при 1100° без последующего плавления в электрической дуге. В этом случае химический анализ не производился. В опытах по закалке образцов время выдержки в большинстве случаев не превышало одной минуты. При таком непродолжительном нагревании улетучивание щелочей было, очевидно, настолько малым, что практически состав образца можно считать не изменяющимся.

Система Li_2O — Al_2O_3. Диаграмма состояния системы Li_2O — Al_2O_3, являющаяся одной из сторон треугольника диаграммы Li_2O — Al_2O_3 — SiO_2, до сих пор полностью не изучена. Поэтому в нескольких составах двойной системы Li_2O — Al_2O_3 на участке от точки состава соединения $Li_2O \cdot Al_2O_3$ до 100% глинозема определены температуры плавления и установлены первичные фазы. В образце, содержащем 0,5% окиси лития, найден корунд и очень незначительное количество октаэдрических, изотропных кристаллов с показателем светопреломления $n = 1{,}736$. Образец с 2% окиси лития содержал преимущественно октаэдрические кристаллы и 15—20% корунда. Образец состава $Li_2O \cdot 5Al_2O_3$ (5,5% окиси лития) состоял только из октаэдрических кристаллов. Наконец, образцы с более высоким процентом окиси лития содержали октаэдрические кристаллы и кристаллы $Li_2O \cdot Al_2O_3$. На фиг. 2 результаты определения температур плавления и первичных фаз показаны в виде графика. Между $Li_2O \cdot Al_2O_3$ и $Li_2O \cdot 5Al_2O_3$ имеется эвтектика; ее состав: 14% Li_2O и 86% Al_2O_3; т. пл. 1760°.



Фиг. 2. Результаты определения температур плавления и первичных фаз в глиноземистой области системы Li_2O — Al_2O_3

Отношения между $Li_2O \cdot 5Al_2O_3$ и γ-глиноземом, а также между γ-глиноземом и α-Al_2O_3 нами не установлены. Показатель светопреломления октаэдрических кристаллов с изменением состава пробы от 0,5 до 5,5% Li_2O не изменяется. Как отметил Кордес [9], не только показатель светопреломления, но и другие физические свойства — кристаллическая струк-

тура, параметры решетки, плотность γ-глинозема, стабилизированного литием, и $Li_2O \cdot 5Al_2O_3$ идентичны. Содержание Li_2O в γ-глиноземе, по данным Барлетт [1], составляет 0,35%, по Хатчу [3] 2,2—2,8% и по расчетам Кордеса 0,4%.

На основании всех этих данных можно высказать предположение о существовании твердого раствора, одним из компонентов которого является $Li_2O \cdot 5Al_2O_3$. Отсутствие надежных сведений о составе γ-глинозема не позволяет определить другую границу твердого раствора, расположенную чрезвычайно близко от фигуративной точки Al_2O_3— в пределах 1—2% Li_2O. В дальнейшем первичную фазу кристаллизации в области между $Li_2O \cdot 5Al_2O_3$ и γ-глиноземом мы будем называть согласно существующей терминологии γ-глиноземом, не исключая, однако, возможности существования здесь твердого раствора.

Тройная система Li_2O — Al_2O_3 — SiO_2. На фиг. 3 показана область тройной диаграммы, на которой указаны изученные составы и нанесены пограничные кривые. В табл. 1 представлены результаты опытов закалки образцов. Граница между полями корунда и муллита берет начало в эвтектической точке двойной системы глинозем — кремнезем и идет почти параллельно этой системе, являющейся стороной треугольника тройной диаграммы. Кристаллы муллита и корунда можно видеть на микрофотографиях закаленных образцов (фиг. 4, *а* и 4, *б*). Снимок 4, *а* сделан с образца, имеющего состав муллита с добавкой 1% окиси лития, и снимок 4, *b*— с образца, имеющего также состав муллита, но с добавкой 2% окиси лития. Первый из них оказывается лежащим в поле муллита и второй — в поле корунда. В составах, лежащих в поле корунда вдоль границы с муллитом, наряду с корундом выделяется γ-глинозем. Кристаллизация послед-

Таблица 1

Результаты закалки образцов в системе Li_2O — Al_2O_3 — SiO_2

Состав в %			Температура выдержки в °С	Продолжительность выдержки	Фазы*
Li_2O	Al_2O_3	SiO_2			
			Граница между полями корунда и муллита		
			Поле корунда и γ-глинозема		
2	70	28	1850	20 сек.	К + стекло
4,0**	66	30	1800	20 »	Стекло
			1750	20 »	К + Г + стекло
3,6**	60	36	1800	20 »	Стекло
			1750	20 »	К + стекло
4,3**	55	40	1800	20 »	Стекло
			1750	20 »	К редко + стекло
			1700	20 »	К + стекло
7	44	49	1600	5 мин.	Стекло
			1580	5 »	К + Г + стекло
8	42	50	1550	5 »	Стекло
			1500	5 »	К + Г + М + стекло
			Поле муллита		
1	71	28	1900	15 сек.	Стекло
			1860	15 »	М + стекло
1	66	33	1850	15 »	Стекло
			1800	15 »	М + стекло
2	62	36	1850	15 »	Стекло
			1800	15 »	М + стекло
2	58	40	1850	30 »	Стекло
			1800	30 »	М + стекло
5	50	45	1650	60 »	Стекло
			1620	60 »	М + К + стекло лежит на границе
5	45	50	1600	60 »	М + стекло

Таблица 1 (продолжение)

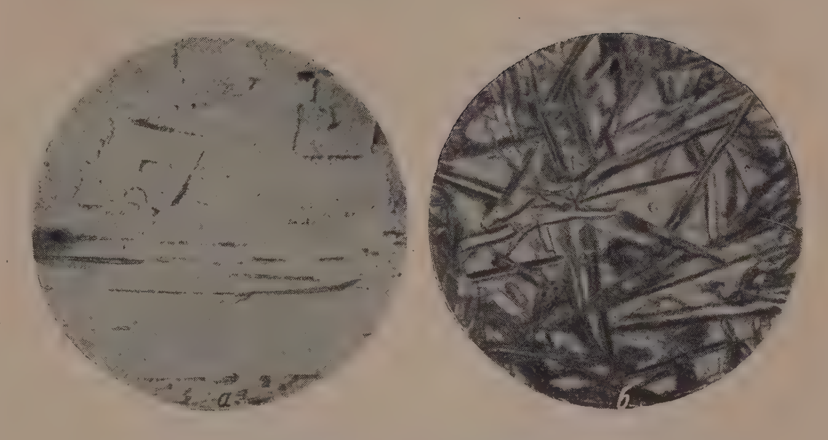
Состав в % Li₂O	Al₂O₃	SiO₂	Температура выдержки в °C	Продолжительность выдержки	Фазы
Граница между полями муллита и твердыми растворами β-эвкриптита					
Поле муллита					
7	40	53	1550	5 мин.	Стекло
			1500		М + стекло
7	37	56	1450	10 »	М + стекло
6	34	60	1520	10 »	Стекло
			1480	10 »	М + стекло
7	31	62	1400	10 »	Стекло
			1350	10 »	М + стекло
Поле твердых растворов β-эвкриптита					
9,1**	40	51	1400	10 мин.	Стекло
			1380	10 »	Э + стекло
8,6**	34	57	1400	10 »	Э + стекло
Граница между полями γ-глинозема и твердыми растворами алюмината лития					
Поле γ-Al_2O_3					
10	85	5	1800	20 сек.	Г + стекло
10	75	15	1750	20 »	Г + стекло
10	65	25	1700	20 »	Г + стекло
14,6**	50	35	1450	10 мин.	Стекло
			1400	10 »	Г + стекло
16	47	37	1350	10 »	Стекло
			1300	10 »	Г + стекло
15	45	40	1350	10 мин.	Стекло
			1300	10 »	Г + стекло
12	45	43	1450	10 »	Стекло
			1400	10 »	Г + стекло
8	42	50	1550	5 »	Стекло
			1500	5 »	Г + М + стекло
Поле твердых растворов $Li_2O \cdot Al_2O_3$					
15	80	5	1750	30 сек.	Тв. р. + стекло
20	70	10	1750	30 »	Тв. р. + стекло
15	70	15	1700	1 мин.	Тв. р. + Г + стекло
15	60	25	1600	5 »	Тв. р. + стекло
19	46	35	1450	5 »	Стекло
			1400	5 »	Тв. р.
18	44	38	1350	5 »	Стекло
			1300	5 »	Тв. р. + стекло
17	40	43	1300	10 »	Стекло
			1270	10 »	Тв. р. + стекло
15	42	43	1350	10 »	Стекло
			1300	10 »	Тв. р. + стекло

* К — корунд; М — муллит; Г — γ-глинозем; тв. р. — твердый раствор алюмината лития; Э — β-эвкриптит.

** Содержание Li_2O по химическому анализу.

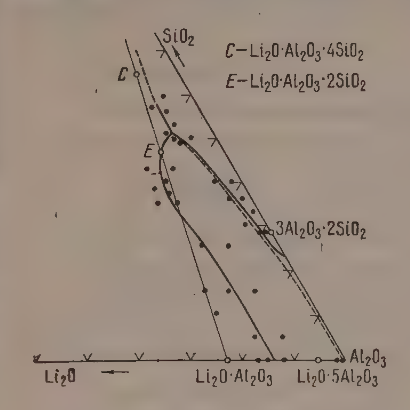
него в непосредственной близости от границы с муллитом вызывается присутствием в расплаве окиси лития.

В двойной системе окись лития — глинозем уже 0,5% Li_2O достаточно для выделения некоторого количества γ-глинозема. Очевидно, и в тройной системе небольшое количество окиси лития также вызывает кристалли-

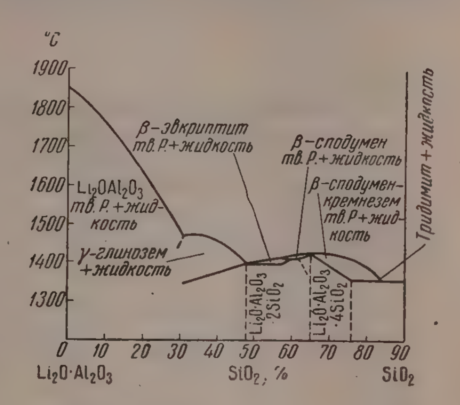


Фиг. 4. Микрофотографии кристаллов муллита (*а*) и кристаллов корунда (*б*). Свет отраженный × 400

зацию γ-глинозема. Вследствие очень малой ширины поля корунда его граница с полем γ-глинозема не установлена и показана на диаграмме пунктиром. Граница между полями муллита и твердыми растворами β-эвкриптита $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ установлена до составов, содержащих

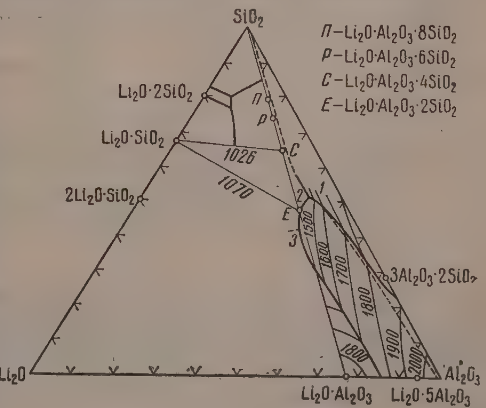


Фиг. 3. Диаграмма состояния глиноземистой области системы $Li_2O — Al_2O_3 — SiO_2$. Точками показаны изученные составы



Фиг. 5. Диаграмма состояния псевдобинарной системы $Li_2O \cdot Al_2O_3 — SiO_2$, по Хатчу, с дополнением результатов настоящей работы (границы γ-Al_2O_3 и $Li_2O \cdot Al_2O_3$)

~55% кремнезема. Граница подходит очень близко к соединительной линии кремнезем—алюминат лития, однако не пересекает ее, что согласуется с данными других авторов. Граница между полями γ-глинозема и алюмината лития $Li_2O \cdot Al_2O_3$ начинается в эвтектической точке двойной системы $Li_2O \cdot Al_2O_3 — Al_2O_3$ и на своем протяжении два раза пересекает соединительную линию кремнезем—алюминат лития.



Фиг. 6. Диаграмма состояния системы $Li_2O — Al_2O_3 — SiO_2$, дополненная результатами настоящей работы (границы в глиноземистой области)

Кристаллы первичной фазы в поле алюмината лития имеют меняющиеся показатели светопреломления. В табл. 2 приведены показатели светопреломления этой фазы. По мере увеличения в исходном расплаве количества кремнезема показатели светопреломления кристаллов уменьшаются, что можно объяснить образованием твердого раствора $Li_2O \cdot Al_2O_3$ Хатч [3] также указывает на возможность существования твердого раствора, «подобного алюминату лития». На основании результатов определения границы γ-глинозем — твердые растворы алюмината лития построена часть кривой ликвидуса псевдобинарной системы $SiO_2 — Li_2O \cdot Al_2O_3$, на которой указана область кристаллизации $Li_2O \cdot Al_2O_3$. дополняющая диаграмму этой системы, разработанную Хатчем.

На фиг. 5 представлена диаграмма данной системы, включающая результаты настоящей работы на участке от 100 до 60% $Li_2O \cdot Al_2O_3$. Диаграмма состояния тройной системы $Li_2O — Al_2O_3 — SiO_2$, объединяющая

наши результаты и данные других авторов, показана на фиг. 6. В изученной области имеются три инвариантные перитектические точки. Состав и температура плавления инвариантных точек приведены в табл. 3.

Своеобразное положение поля корунда в тройной системе Li_2O— Al_2O_3— —SiO_2 делает эту систему в глиноземистой части, значительно отличающейся от других тройных алюмосиликатных систем. Из диаграммы следует, что добавка к расплаву муллита всего лишь 1,5—2% окиси лития вызывает кристаллизацию из расплава корунда. В то же время область составов тройной системы, дающих при кристаллизации корунд, очень ограниченна. Большой участок диаграммы, в котором в других тройных алюмосиликатных системах выделяется корунд, занят здесь полем γ-глинозема, и, следовательно, основной кристаллической фазой высокоглиноземистых продуктов, содержащих литий, должен быть не корунд, а γ-глинозем.

Таблица 2

Показатели светопреломления твердых растворов $Li_2O \cdot Al_2O_3$

Состав в %			n_o	n_e	Примечание
Li_2O	Al_2O_3	SiO_2			
23	77	—	1,624	1,605	Отвечает формуле $Li_2O \cdot Al_2O_3$
20	70	10	1,615	1,598	
20	65	15	1,608	1,592	
17,7	60,5	21,7	1,605	1,589	По данным Хатча [3]
15	60	25	1,595	1,580	
15,7	53,1	31,3	1,586	1,570	По данным Хатча [3]
15	45	40	1,576	1,560	

Таблица 3

Инвариантные точки в изученной области системы $Li_2O — Al_2O_3 — SiO_2$

Точки	Фазы	Процесс	Состав в %			Температура в °C
			Li_2O	Al_2O_3	SiO_2	
1	α-Al_2O_3 + γ-Al_2O_3 + $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	Реакция	7	43	50	1500
2	γ-Al_2O_3 + тв. р. β-$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ + $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	Реакция	8	41	51	1490
3	γ-Al_2O_3 + тв. р. $Li_2O \cdot Al_2O_3$ + + тв. р. β-$LiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	Реакция	15	43	42	1400

Приношу большую благодарность Н. А. Торопову за постоянное внимание и советы по работе.

ВЫВОДЫ

1. Построена диаграмма состояния глиноземистой области тройной системы Li_2O— Al_2O_3— SiO_2. Характерной особенностью данной системы является обширная область кристаллизации стабилизированного литием γ-глинозема. Поле корунда, в отличие от других алюмосиликатных систем имеет здесь очень небольшой участок.

2. Между алюминатами лития $Li_2O \cdot Al_2O_3$ и $Li_2O \cdot 5Al_2O_3$ образуется эвтектика с т. пл. 1760°.

3. В псевдобинарной системе SiO_2— $Li_2O \cdot Al_2O_3$ определены границы полей γ-глинозема и $Li_2O \cdot Al_2O_3$.

4. Направление границы между полями корунда и муллита согласуется с эвтектической точкой, найденной нами ранее в системе глинозем — кремнезем.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
23.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. H. B. Barlett, J. Amer. Ceram. Soc. 15, 361 (1932).
2. Д. С. Белянкин, Zbl. Mineral, Teil I, 300 (1933).
3. R. A. Hatch, Amer. Mineralogist 28, 9 (1943).
4. R. Roy, E. F. Osborn, J. Amer. Chem. Soc. 71, 6 (1949).
5. R. Roy, D. M. Roy, E. F. Osborn, J. Amer. Ceram. Soc. 33, 5 (1950).
6. M. R. Myrthy, F. A. Hummel, J. Amer. Ceram. Soc. 37, 1 (1954).
7. Z. Weyberg, Zbl. Mineral 645 (1906).
8. F. M. Jaeger, A. Simek, Proc. Koninkl. nederl. acad. 17, 268 (1914).
9. E. Kordes, Z. Kristall. 91, 3 (1935).
10. Ф. Я. Галахов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 525.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 4

В. А. КЛИМОВА и *К. С. ЗАБРОДИНА*

ОДНОВРЕМЕННОЕ МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА, ВОДОРОДА И АЗОТА В НИТРОСОЕДИНЕНИЯХ

Описанные в литературе методы одновременного микроопределения углерода, водорода и азота в органических соединениях основаны на сожжении вещества до двуокиси углерода, воды и элементарного азота. Беррац [1] и Шенигер [2] определяли содержание образовавшихся CO_2, H_2O и N_2 путем измерения их давления; Кирстен [3] предложил измерять объемы продуктов сожжения. Указанные методы требуют сложной аппаратуры и недостаточно разработаны для получения надежных результатов.

При сожжении азотсодержащих органических соединений в токе кислорода, наряду с элементарным азотом, могут образоваться окислы азота; их количество зависит, во-первых, от того, с какими атомами был связан азот [4—7]; так, например, при сожжении нитросоединений получается значительно больше окислов азота, чем при сожжении аминов, и, во-вторых, зависит от метода сжигания вещества. Инграм [8] нашел, что платина способствует образованию двуокиси азота; но при сжигании в быстром токе кислорода ему не удавалось количественно окислять азот до двуокиси азота даже в нитросоединениях.

Сущность предлагаемого нами метода одновременного микроопределения C, H и N в нитросоединениях заключается в следущем: анализируемое вещество, постепенно испаряясь, сжигается в токе кислорода над платиной. Образовавшиеся двуокись углерода, вода и двуокись азота количественно поглощаются соответствующими поглотителями и по их привесу вычисляют процентное содержание C, H и N.

Способ сожжения вещества в предлагаемом нами методе имеет решающее значение. Сожжение вещества с предварительным пиролизом в стаканчике, как это употребляется при микроопределении C и H по скоростному методу [6, 7], в данном случае неприменимо. Как было показано [7], при пиролизе уменьшается выход двуокиси азота и образуется значительное количество элементарного азота. Поэтому мы стремились проводить сожжение так, чтобы пары вещества, смешанные с кислородом, попадали на нагретую платину прежде, чем начинается процесс разложения. Это достигалось испарением вещества при сравнительно низкой температуре. Для того чтобы вместо окисления не начался пиролиз, испарение следует проводить медленно, избегая вспышек, которые могут произойти на нагретой платине в случае большой концентрации паров.

Таблица* 1

Скорость O_2 в *мл/мин*	Количество N в %		
	найдено	вычислено	разница
6	8,34	8,38	—0,04
8	8,26	8,38	—0,12
13	7,92	8,38	—0,46
15	7,83	8,38	—0,55
28	7,55	8,38	—0,83

* Исследуемое вещество — *p*-нитробензойная кислота.

Очень большую роль играет также скорость тока кислорода. Как показали наши исследования, скорость тока кислорода 5—8 *мл/мин* является оптимальной, при ее увеличении до 15—30 *мл/мин* мы получали неправильные результаты определения азота (табл. 1).

Окислы азота количественно улавливаются как двуокисью марганца [8], так и силикагелем, пропитанным 0,02 *М* раствором $K_2Cr_2O_7$ в серной кислоте уд. веса 1,84 [9], однако преимущество последнего препарата состоит в том, что при той же длине слоя он поглощает большее количество окислов азота. Мы обнаружили, что некоторое количество окислов азота может задерживаться водой, конденсирующейся в начале поглотительного аппарата, наполненного ангидроном, что приводит к получению завышенных результатов для водорода и заниженных — для азота. Чтобы избежать этого, мы нагревали аппарат с ангидроном в этом месте электропечью при 75—85°. Температура аппарата с ангидроном не должна достигать 100° [10].

При анализе нитросоединений, содержащих галоид, в трубку для сожжения, кроме платины, вставляют рулон из серебряной сетки.

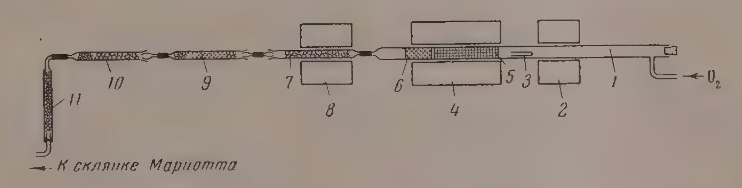


Схема установки:

1 — трубка для сожжения; *2* — разъемная электропечь длиной 6 *см* (200—350°); *3* — кварцевый стаканчик; *4* — электропечь длиной 14 *см* (800—835°); *5* — рулон из платиновой сетки длиной 10 *см*; *6* — рулон из серебряной сетки длиной 5 *см*; *7* — поглотитель для воды; *8* — разъемная электропечь (75—85°); *9* — поглотитель для двуокиси азота; *10* — поглотитель для двуокиси углерода; *11* —заключительная трубка

Схема установки для одновременного микроопределения C, H и N в нитросоединениях состава C, H, N, O, Cl, Br изображена на фигуре.

Двуокись углерода поглощается аскаритом, а вода — ангидроном. При наполнении поглотительного аппарата ангидроном в качестве прокладок применяется стеклянная вата. Для поглощения двуокиси азота в аппарате Прегля помещается слой силикагеля, пропитанного раствором $K_2Cr_2O_7$ в серной кислоте, длиной 6—7 *см*; с обеих сторон его находятся слои ангидрона длиной 1,5—2 *см*, отделенные стеклянной ватой. При сожжении нитросоединений, не содержащих галоида, в зону длинной печи может быть помещен только рулон из платиновой сетки длиной 15 *см*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При анализе низкокипящих соединений или соединений, не осмоляющихся при нагревании, навеску 2—8 *мг* берут в кварцевый стаканчик или в кварцевую лодочку. К трубке для сожжения присоединяют ранее взвешенные поглотительные аппараты, после чего в нее вдигают навеску на расстоянии 2—5 *см* от длинной электропечи, нагретой до 800—835°, и пускают ток кислорода со скоростью 5—8 *мл/мин*. Короткую разъемную электропечь, которая может быть нагрета в зависимости от температуры кипения вещества от 200 до 350°, помещают у кварцевой лодочки или у закрытого конца стаканчика с навеской и, постепенно надвигая ее на навеску по направлению к длинной электропечи, испаряют анализируемое соединение в зону, где находится платина. Испарение проводят медленно, чтобы не получить вспышки вещества. За ходом сожжения следят по образованию желтых паров окислов азота в конце сожигательной трубки. Когда вещество испарится, короткую электропечь удаляют и прокаливают трубку для сожжения при помощи газовой горелки на всем протяжении до длинной электропечи.

В зависимости от величины навески и скорости тока кислорода на сожжение вещества обычно требуется 100—300 *мл* O_2 и на вытеснение про-

Таблица 2

Вещество	Количество C в %			Количество H в %			Количество N в %		
	найдено	вычислено	разница	найдено	вычислено	разница	найдено	вычислено	разница
Нитрометан	19,67	19,67	0,00	5,03	4,95	+0,08	22,76	22,95	—0,19
	19,70		+0,03	5,13		+0,18	22,81		—0,14
1,1-Динитроэтан	19,97	20,01	—0,04	3,44	3,36	+0,08	23,04	23,33	—0,29
	20,15		+0,14	3,40		+0,04	23,21		—0,12
2,2,4-Триметил-4-нитропентан	60,43	60,34	+0,09	10,56	10,76	—0,20	8,61	8,80	—0,19
	60,34		0,00	10,69		—0,07	8,89		+0,09
Нитроциклогексан	55,64	55,79	—0,15	8,52	8,58	—0,06	10,55	10,85	—0,30
	55,93		+0,14	8,45		—0,13	10,60		—0,25
m-Динитробензол	42,88	42,86	+0,02	2,39	2,40	—0,01	16,52	16,67	—0,15
	42,79		—0,07	2,42		+0,02	16,50		—0,17
p-Нитротолуол	61,12	61,31	—0,19	5,13	5,15	—0,02	10,18	10,22	—0,04
	61,28		—0,03	5,17		+0,02	10,16		—0,06
o-Нитрофенол	51,71	51,80	—0,09	3,59	3,62	—0,03	9,96	10,07	—0,11
	51,70		—0,10	3,62		0,00	9,91		—0,16
m-Нитробензойный альдегид	55,46	55,63	—0,17	3,28	3,34	—0,06	9,02	9,27	—0,25
	55,62		—0,01	3,31		—0,03	9,05		—0,22
p-Нитробензойная кислота	50,45	50,31	+0,14	2,95	3,02	—0,07	8,28	8,38	—0,10
	50,21		—0,10	2,97		—0,05	8,34		—0,04
3,5-Динитробензойная кислота *	39,69	39,63	+0,06	1,93	1,90	+0,03	12,97	13,21	—0,24
	39,56		—0,07	1,95		+0,05	13,07		—0,14
Пикриновая кислота *	31,48	31,45	+0,03	1,48	1,32	+0,16	18,38	18,34	+0,04
	31,37		—0,08	1,39		+0,07	18,27		—0,07
ω-Нитрокамфен	66,25	66,27	—0,02	8,27	8,34	—0,07	7,72	7,73	—0,01
	66,16		—0,11	8,29		—0,05	7,70		—0,03
2-Метил-3-карбэтокси-4-нитро-5.метоксибензофуран	55,93	55,91	+0,02	4,83	4,69	+0,14	5,14	5,02	+0,12
	55,99		+0,08	4,77		+0,08	5,14		+0,12
Хлортринитрометан	6,47	6,47	0,00	0	0	0	22,54	22,66	—0,08
	6,63		+0,16	0		0	22,46		—0,20

Таблица 2 (продолжение)

Вещество	Количество C в %			Количество H в %			Количество N в %		
	найдено	вычислено	разница	найдено	вычислено	разница	найдено	вычислено	разница
Бромнитрометан	5,39 5,32	5,34	+0,05 —0,02	0 0	0	0 0	18,48 18,42	18,70	—0,22 —0,28
5-Хлор-1,3-динитробензол *	35,50 35,44	35,57	—0,07 —0,13	1,32 1,45	1,49	—0,17 —0,05	13,80 13,64	13,83	—0,03 —0,19

* Навеска взята в платиновую лодочку.

дуктов сожжения из трубки в поглотительные аппараты требуется 150—200 *мл* O_2, т. е. ~1 часа. По окончании вытеснения снимают поглотительные аппараты и взвешивают их: для двуокиси углерода на 15-й минуте, для воды — на 20-й минуте и для двуокиси азота на 25-й минуте. В случае, если анализируемое соединение имеет высокую температуру кипения и осмоляется при нагревании, навеску рекомендуется брать в платиновую лодочку. Короткую электропечь, нагретую до 200—250°, сразу устанавливают на навеску. После испарения основной массы вещества на платиновую лодочку надвигают длинную элктропечь на 5—7 мин., после чего поступают, как указано выше.

Расчет для N производится по следующей формуле:

$$N = \frac{K_{NO_2} \cdot a - 100}{б} \%,$$

где $K_{NO_2} = 0{,}30447$; a — привес NO_2 в миллиграммах; $б$ — навеска в миллиграммах.

Результаты анализов приведены в табл. 2.

ВЫВОДЫ

Предложен весовой метод одновременного микроопределения C, H и N в нитросоединениях состава C, H, N, O, Cl, Br сожжением в токе кислорода. Точность определения для C и H равна ±0,2%, для N ± 0,3%.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Berraz, Anales del Instituto de investigaciones cientificas y tecnologicas 7, 70 (1937).
2. W. Schöniger, Helv. chim. acta 39, 650 (1956).
3. W. Kirsten, Analyt. Chem. 26, 1097 (1954).
4. A. Friedrich, Mikrochemie 23, 129 (1937).
5. A. Heron, The Analyst 72, 142 (1947).
6. М. О. Коршун и В. А. Климова, Ж. аналит. химии 3, 176 (1948).
7. М. О. Коршун и В. А. Климова, Ж. аналит. химии 4, 292 (1949).
8. G. Ingram, Mikrochim. acta 1953, 71.
9. В. А. Климова и М. О. Коршун, Ж. аналит. химии 6, 230 (1951).
10. E. Abramson, A. Brochet, Bull. Soc. chim. France 1954, 367.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959, № 4

С. З. РОГИНСКИЙ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОДБОРА КАТАЛИЗАТОРОВ

СООБЩЕНИЕ 2. О ФИЗИЧЕСКОМ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМ КАТАЛИЗЕ

1. Многообразие механизмов катализа. При разработке теории подбора катализаторов необходимо учитывать формальный характер понятия катализа, объединяющего явления с различным механизмом [1]. По мере накопления надежных сведений о катализаторах, каталитических реакциях и их механизме дифференциация всеобъемлющего понятия уточнялась [2, 3]. Аналогичные попытки делались в последнее время и за границей, причем, как ясно из доклада Де-Бура [4] и работ Шваба [5], Юнгерса и Баласеону [6], Жермена [7] и Бэкера и Дженкинса [8], выводы, к которым пришли голландские, немецкие [5], бельгийские [6], французские [7] и американские [8] исследователи, во многом близки к нашим.

Для решения разных задач, может быть, целесообразно группировать реакции и катализаторы по различным кинетическим, фазовым, химическим и структурным признакам. При изыскании закономерностей подбора естественно исходить из механизма и характера воздействия катализатора на систему. При таком подходе изменение агрегатного состояния и появление межфазовых поверхностей раздела существенны только в том случае, если они сопровождаются появлением принципиально новых механизмов Значительно чаще, чем это думали раньше, встречаются гомогенные и гетерогенные каталитические реакции, при которых воздействие катализатора на процесс не сопровождается глубокими изменениями реагирующих молекул. Катализ такого рода естественно выделить в отдельный тип и назвать физическим катализом, понимая физический в старом, доядерном смысле слова; его противоположностью является химический катализ, при котором взаимодействие катализатора с субстратом глубже, имеет химический характер и более специфично и избирательно. Изменения энергии, происходящие при этом взаимодействии, в типичных случаях примерно на порядок больше, чем при физическом катализе, и каталитическому процессу предшествует более глубокое, химическое изменение молекул, хотя бы одного реагирующего вещества. Влияние растворителей на течение химических процессов и действие зародышей в реакциях, сопровождающихся появлением и исчезновением конденсированных фаз, делает полезным выделение в качестве третьего — промежуточного типа физико-химического катализа. Разделение на указанные три типа не имеет абсолютного характера. Встречаются промежуточные и комбинированные случаи, которые трудно безоговорочно отнести к одному из названных типов.

2. Энергетический катализ. Любой химический процесс включает кроме химического превращения, в собственном смысле этого слова, также подвод энергии к реагирующим молекулам и отвод последней от продуктов реакции. Разнообразные каталитические эффекты возникают из-за влияния посторонних веществ на эти энергетические этапы. Их естественно называть энергетическим катализом. В эту же категорию следует отнести влияние добавок на процесс через изменение общей или локальной температуры системы. Только первый микроскопиче-

Таблица 1

Классификация катализа по механизму действия катализаторов на вещества, вступающие в реакцию

Тип катализатора	Преобладающий характер воздействия катализатора на реакцию	Прочие особенности типа
I физический	Изменение скорости, иногда и характера процесса, вследствие изменения скорости обмена энергии и массы и молекулярно-кинетических условий без существенного изменения глубокого механизма химических процессов, их элементарных кинетических характеристик и энергии активации. Нередко остаются неизменными и удельные константы скорости процесса. Взаимодействие субстрата с катализаторами слабое	Для всех групп этого типа существует гомогенное и гетерогенное ускорения реакций. Действие катализаторов значительно менее специфично, чем при химическом катализе, и зависит от простых молекулярно-кинетических и физико-химических характеристик реагирующих веществ и катализаторов. Возможен положительный и отрицательный катализы
II химический	Катализатор изменяет характер элементарных стадий процесса или основные кинетические характеристики скорости этих стадий. Чаще всего процесс идет по иной стадией или же с иными стадиями. Иногда изменяется только контролирующая стадия. Поэтому понятие «снижение» энергии активации обычно неприменимо, хотя $E_{кат}$ часто меньше, чем E без катализатора. Изменяются E, K, K_0 и обычно также вид зависимости скорости от концентрации компонентов реакций. Взаимодействие субстрата с катализатором сильное	Для всех групп этого типа возможен гомогенный и гетерогенный катализы. Для более сложных процессов типично возникновение новых продуктов при введении катализаторов, разных для разных катализаторов. Типично сильное действие малых количеств. Специфичность действия катализаторов и избирательность действия смесей в качестве катализаторов
III физико-химический	Промежуточный между I и II, включает влияние поверхностно-активных веществ через изменение дисперсности, влияние растворителя, действие затравки новой фазы и т. п.	Промежуточные между I и II типом

с к и й вариант энергетического катализа сопоставим с более глубокими и типичными случаями катализа, но на опыте его, может быть, нелегко отличить от более тривиальных м а к р о с к о п и ч е с к и х эффектов.

При макроскопическом типе энергетического влияния гомогенных и гетерогенных добавок на химический процесс последние могут снижать температуру реагирующей системы для экзотермических процессов и повышать ее при эндотермических процессах вследствие увеличения теплоемкости системы. Постороннее вещество может вследствие этого создавать и более равномерное распределение температуры в реакционном объеме, снимая локальные перегревы и т. д. Изменение температурного режима в свою очередь может приводить к сколь угодно сильным изменениям скорости процесса в целом и к изменению глубины и преобладающего направления реакции.

Статистическая теория абсолютных скоростей химических реакций исходит из предположения о поддержании равновесия между активными промежуточными формами реакции и исходными веществами. Для скорости w справедливо уравнение

$$w = c^{\neq} kT/h = K \cdot f(c_1, c_2, \ldots). \quad (1)$$

где $c^{\#}$ — равновесная концентрация переходного комплекса; k и h — постоянные Больцмана и Планка; T — температура в абсолютной шкале. Для константы скорости реакции K можно написать:

$$K = kT/h \cdot \exp(\Delta S^{\#}/R) \exp(-\Delta H^{\#}/RT), \quad (2)$$

где $\Delta S^{\#}$ — изменение энтропии, а $\Delta H^{\#}$ — изменение энтальпии системы, сопровождающие образование переходного комплекса. Но существуют типы процессов, к которым уравнения (1) и (2) не применимы. Примером может служить рекомбинация свободных атомов и небольших свободных радикалов.

$$N\cdot + \cdot N \rightarrow N_2; \qquad \cdot OH + \cdot OH \rightarrow H_2O_2 \text{ и т. д.} \quad (3)$$

Реакции этого типа не требуют преодоления активационного барьера или характеризуются очень небольшими активационными барьерами. Малая эффективность двойных столкновений вызвана обратным распадом за счет энергии рекомбинации, сохраняющейся в молекуле продукта реакции. Газовые добавки, забирающие часть этой избыточной энергии, ускоряют процесс. Благодаря адсорбции, при сколь угодно малых абсолютных концентрациях рекомбинирующих частиц, сходный эффект способны оказывать твердые тела, вводимые в систему *. Примером энергетического катализа, вызванного усилением подвода активирующей энергии, может служить ускоряющее действие посторонних веществ на скорость мономолекулярных реакций в области перехода к бимолекулярности. В этом случае из-за падения $c^{\#}$ ниже равновесного значения константа скорости меньше рассчитываемой по уравнению (2) и измеряемой на опыте в области строгой мономолекулярности. В этом случае каталитическое действие добавок сводится к восстановлению равновесных значений $c^{\#}$ и нормальных значений K.

В обоих рассмотренных типах энергетического катализа различные добавки действуют неодинаково сильно, но получающиеся при этом «каталитические ряды» [9] выражают различную легкость энергообмена и непосредственно не связаны с химической активностью молекулы. В частности, сильное действие оказывает химически инертный гелий. Примером энергетического катализа, имеющего общие черты с химическим катализом, может служить действие сенсибилизаторов при фотохимических реакциях. Ускоряющее действие последних обусловлено поглощением облучающей радиации с прямой или косвенной передачей поглощенной энергии молекулами субстрата S, вступающим в фотохимическую реакцию. В простейшем случае поглощение света сенсибилизатором сопровождается образованием электроновозбужденных молекул, энергия которых может перейти в энергию возбуждения или диссоциации молекул субстрата

$$X + h\nu \rightarrow X^*; \quad X^* + S \rightarrow X + S^*; \quad S^* \rightarrow Y_1 + Y_2. \quad (4)$$

Отсюда специфичность действия и возможность чисто химического влияния облученных молекул сенсиблизатора на реагирующие вещества. Сенсибилизация встречается и при радиационно-химических процессах [10]. Разделение катализа на группы в этом, как и в других случаях, не имеет строгого характера.

3. Молекулярно-кинетический катализ. При молекулярно-кинетическом катализе ускорение реакции обусловлено изменением молекулярно-кинетических условий протекания процесса. Для простых реакций при этом характерно сохранение в неизменном виде характера промежуточного активного состояния и в первом приближении также его энтальпии, энтропии образования и истинных констант скоростей (см. уравнение (2)).

---

* Наряду с физическим (энергетическим) возможен и химический катализ рекомбинации.

При описании кинетики простых реакций молекулярно-кинетической моделью, катализ разбиравшегося типа вызывается в первую очередь изменением числа столкновений реагирующих молекул друг с другом*. Для сложных реакций вследствие изменения в присутствии катализатора молекулярно-кинетических условий может изменяться соотношение стадий и даже преобладающее направление процесса. Для явных и скрыто гетерогенных реакций большое значение может иметь изменение коэффициентов диффузии.

Когезионный катализ. Препятствием для быстрого протекания реакции может быть малое число столкновений определенного типа. Так, при высоких разрежениях практически исчезают столкновения в объеме и остаются только удары молекул о стенки сосуда, а при обычных давлениях может не хватать тройных или четверных столкновений. Для процессов, происходящих с небольшими энергиями активации и при генерации активных частиц независимым путем, введение в газ развитой твердой поверхности с подходящим адсорбционным потенциалом может приводить к заметному ускорению реакций. Такой катализ мы называем когезионным [1]. Хорошим примером может служить окисление окиси азота молекулярным кислородом в двуокись. При отсутствии заметной энергии активации эта реакция протекает медленно [11, 12] из-за низкой равновесной концентрации димера ** $N_2O_2 \rightleftarrows 2NO$, образующегося с небольшим выделением энергии. Практически только N_2O_2 способна непосредственно соединяться с кислородом в четырехокись $N_2O_2 \rightarrow + O_2 \rightarrow N_2O_4$.

Следствием такого механизма является отрицательный температурный коэффициент скорости и своеобразная зависимость скорости от концентрации кислорода. Реакция ускоряется любыми пористыми телами и притом тем сильнее, чем ниже температура. Близкий механизм ускорения наблюдается при образовании хлористого нитрозила из окиси азота и хлора. Возможность ускорения разобранных реакций сгущением объясняется радикальным характером молекулы окиси азота. Четкое выделение этого когезионного механизма затруднительно из-за наложения энергетического катализа и склонности свободных атомов и радикалов хемосорбироваться на большинстве поверхностей. Вероятно, во многих случаях при достаточно низких температурах основной процесс протекает когезионным путем во втором адсорбционном слое, находящемся над слоем более прочно связанных атомов и радикалов. С повышением температуры этот механизм должен отходить на задний план, заменяясь рекомбинацией с прямым участием хемосорбированных частиц первого слоя. При такой схеме естественно ожидать появления минимальных скоростей при определенных промежуточных температурах.

Экспериментальная проверка роли катализа сгущением в реакциях атомов и радикалов заслуживает специального исследования. Не столь ясна правомерность отнесения к когезионному типу распространенного, но мало изученного распада некоторых нестойких соединений на шероховатых поверхностях. В качественной форме явления этого типа много раз описывались в прошлом столетии для концентрированных препаратов озона, азотистоводородной кислоты и т. д. Распад, вероятно, имеет цепной характер, и поэтому влияние сгущения должно быть более сложным из-за изменения соотношения стадий цепного процесса и, может быть, так же критических условий и теплоотвода. Катализ сгущением мало специфичен. Способность твердого тела вызывать такое ускорение связана с величинами, влияющими на мало специфичную молекулярную сорбцию. Это прежде всего константа поляризуемости, определяющая, по Лондону, потенциал дисперсионной адсорбции. При адсорбции молекул с дипольными моментами или ионов существенную роль играет также наличие

* В отличие от некоторых видов энергетического катализа, для которых катализ вызывается изменением числа столкновений с посторонними молекулами.

** Раньше это считалось следствием тримолекулярности процесса.

у твердого тела электропроводности, обуславливающей возможность появления сил электрического изображения и напряженность электрического поля ионов, образующих решетку. Из вторичных текстурных особенностей существенны степень и характер пористости. С увеличением кривизны и уменьшением диаметра пор возрастают теплоты адсорбции [13]. Предельным типом когезионного сгущения является сжижение в результате конденсации, которое может приводить к сильным ускорениям. Логическим развитием конденсационного типа ускорения является ускорение, связанное с образованием на поверхности жидких пленок посторонних веществ. В работах Чиркова, Семенова и Гольданского [14, 15] показана роль конденсационных пленок в некоторых случаях кислотного катализа, однако в этих реакциях сгущение является только предварительной стадией, облегчающей осуществление химического катализа. При переходе к конденсации у катализа появляются новые особенности — необычайно резкая зависимость от концентраций, возможность критических условий, обусловленных выделением фаз ограниченной смешиваемости, и т. д. Решающее значение приобретает статистика пор.

Изменение концентраций и зон действия активных частиц, вызванное изменением коэффициентов диффузии. В тех случаях, когда свободные атомы и небольшие радикалы преимущественно рекомбинируют на стендах, их среднее время жизни зависит от коэффициентов диффузии: чем меньше последние, тем выше при прочих равных условиях объемная концентрация частиц. А это, в свою очередь, увеличивает скорости объемных реакций свободных атомов. Введение постороннего индифферентного газа понижает коэффициент диффузии и стабилизирует активные частицы. Примером может служить метод переноса свободных атомов и радикалов в струе благородного газа [16] (А; Не), который, затрудняя диффузию к стенке, замедлял рекомбинацию N, О и Н, позволяя переносить их на метры от генератора и даже вдувать в жидкости. Замедление рекомбинации ускоряет любые реакции свободных атомов. Семенов и его ученики исследовали ряд случаев такого ускорения цепных реакций благородными газами [17]. Для процессов с разветвляющими цепями катализ такого рода должен особенно сильно проявляться вблизи критических границ. Тот же механизм должен приводить к торможению реакций и к изменению их характера при генерации цепных реакций на стенке с гибелью их в объеме и при обычном гетерогенно-гомогенном катализе с отрывом каталитической реакцией от поверхности твердого контакта в газовый объем. Но здесь накладываются влияние этих же добавок на зарождение цепных реакций на поверхности. Все рассмотренные выше разновидности физического катализа могут в качестве вспомогательных эффектов действовать и при более глубоком химическом катализе, ускоряя или замедляя отдельные этапы последнего.

4. Физико-химический катализ. К физико-химическому катализу естественно отнести многочисленные разновидности катализа, вызванные изменением условий контакта и дисперсности. Так, при реакции несмешивающихся жидкостей поверхностно-активные вещества, способствующие эмульгированию, могут оказывать сильное ускоряющее действие. В том же направлении действуют добавки веществ, растворяющих оба компонента или повышающих их взаимную растворимость. Особенно большую роль этот тип действия играет при реакциях твердых тел. В частности, многие растворимые соли в твердом виде реагируют друг с другом уже при комнатной температуре благодаря промежуточному растворению в невидимой конденсационной водной пленке.

Обширный класс физико-химического катализа объединяет изменения скорости реакций в растворах, вызываемые изменением растворителя, впервые исследованные Меншуткиным. Важный класс объединяет своеобразные типы катализа, характерные для химических реакций в

Таблица 2

Классификация физического и физико-химического катализа по механизму воздействия катализатора на процесс

Группа	Характер и механизм действия	Катализаторы	Примеры	Родственные физические явления
Тип I. Физический катализ				
Класс I. Энергетический катализ				
Стабилизация первичных нестойких продуктов рекомбинации и ассоциации	Отвод избыточной энергии экзотермического процесса, делающий невозможным обратный распад без новой активации	Молекулы любого газа в качестве третьего тела. Любое твердое тело	$H + H + M \rightarrow H_2 + M$ $O_2 + O$ + стенка O_3 + стенка	Удары 2-го рода. Явления аккомодации на поверхности
Интенсификация подвода энергии при мономолекулярных процессах	Восстановление нарушенного равновесия активации, сближающее $K_{набл}$ с $K_{моном}$	Молекулы любого газа	$N_2O + He \rightarrow N_2 + O + He$	Увеличение теплопроводности. Явления аккомодации
Изменение температуры	Изменение скорости и характера процесса из-за изменения общей температуры системы, локальной температуры и распределения температур	Любые вещества, изменяющие теплопроводность или создающие зоны с аномальной теплопроводностью	Контактное горение	Изменения средних и локальных температур системы при физических процессах от введения посторонних тел
Сенсибилизация фотохимических и радиационно-химических реакций	Поглощение световой энергии с передачей ее молекулам, не реагирующим из-за малости коэффициентов поглощения. То же для радиационной энергии	Вещества, обладающие окраской в соответствующей области спектра и способные передавать поглощенную энергию субстрату. Вещества с высокими коэффициентами поглощения по отношению к корпускулярной радиации и т. п.	Органические красители, вводимые в фотоэмульсию. Вещества с большим поперечником захвата нейтронов при нейтронно-химических реакциях и т. п.	Сенсибилизирования, флюоресценция, удары 2-го рода

Таблица 2 (продолжение)

Группа	Характер и механизм действия	Катализаторы	Примеры	Родственные физические явления
Класс II. Молекулярно-кинетический катализ				
Когезионный катализ	Увеличение числа столкновений, вызванное сгущением при малых E. Механизмы и E от сгущения не изменяются	Любое пористое твердое тело	$2NO + O_2 \rightarrow [N_2O_2 + O_2] \rightarrow$ $\rightarrow N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ силикагель, титаногель	Физическая адсорбция
Конденсационный катализ	Реакция в жидких пленках, конденсирующихся на поверхности твердого тела	Любые пористые тела, смачиваемые субстратом, ниже его критической температуры. Существенны теплоты смачивания и характер пористости твердого тела, теплоты конденсации реагентов и их смесей	Гидролиз ниже критической температуры на поверхности пористых стекол	Конденсация пара в жидкость. Капиллярные явления
Стабилизация активных частиц в радикальных и цепных реакциях	Повышение концентрации атомов и радикалов в объеме, вызванное подавлением диффузии к уничтожающей их поверхности твердого тела	Любые газы, не вступающие в химические реакции с атомами и радикалами в области гетерогенной рекомбинации	Перенос N, O, H в потоке A. Увеличение длины цепи и изменение критических границ для $P_4 + O_2$ при добавке He	Влияние посторонних газов на коэффициенты диффузии
Тип II. Физико-химический катализ				
Класс I. Влияние среды				
Взаимное влияние компонентов жидкой смеси (и газовых смесей при высоких давлениях) на реакционную способность	Изменение скорости, вызванное влиянием молекулярного поля чужих молекул и образованием комплексов, содержащих молекулы разных компонентов смеси	Специфичность невелика. Случаи резкой специфичности относятся к следующему классу		Влияние сжижения на физические и физико-химические свойства

Таблица 2 (продолжение)

Группа	Характер и механизм действия	Катализаторы	Примеры	Родственные физические явления
Влияние жидкого растворителя на реакцию растворенных молекул	В зависимости от характера и интенсивности сольватационных эффектов более или менее сильное деформирующее действие с сохранением стадийного механизма или резкое изменение этого механизма	Степень специфичности может изменяться в широких пределах. Существенны параметры растворителя, определяющие диссоциацию и сольватацию, как то: диэлектрическая постоянная, возможность образования водородной связи и т. д.		Изменение физических и физико-химических свойств при растворении
Влияние жидких растворителей на реакцию растворимых твердых тел	Переход от гетерогенного к гомогенному процессу. Для ионных решеток — с образованием реакционноспособных сольватированных ионов. Для молекулярных кристаллов возможны все переходы от механизмов и действия, типичного для первого класса, к электролитической диссоциации	Жидкости, растворяющие твердые компоненты реакции. Существенна растворяющая способность и параметры, определяющие сольватацию и диссоциацию		Растворение
Класс II. Влияние через изменения поверхностной энергии исходных и промежуточных образований (при гетерогенных реакциях)				
Катализ через облегчение образования зародышей новой фазы	Ускорение химической реакции, идущей с выделением новых фаз, телами, уменьшающими или полностью снимающими работу образования критических зародышей. Химическая, составляющая E остается неизменной, кристаллизационная—уменьшается	Эффекты могут отличаться большой специфичностью. Для твердых катализаторов играют роль близость структуры и влияние на поверхностную энергию. Для газов и растворенных веществ адсорбция на продуктах реакции и снижение поверхностной и краевой энергии		Затравка при кристаллизации. Ускорение кипения пористыми телами

Таблица 2 (окончание)

Группа	Характер и механизм действия	Катализаторы	Примеры	Родственные физические явления
Ускорение благодаря диспергированию	Ускорение реакций твердых тел друг с другом и несмешивающихся жидкостей добавками, вызывающими раздробление	Решающим для подбора является способность изменять поверхностное натяжение	Действие присадок поверхностно-активных, эмульгирующих веществ на скорость процесса. Действие присадок, облегчающих дробление твердых тел	
Класс III. Влияние на химические реакции твердых тел созданием или изменением дефектных структур решетки				
Катализ регулированием дефектных структур	Изменение реакционной способности изменением числа и характера дефектов (пробелы в решетках, валентные дефекты, междуузельные атомы и т. д.)	Действие специфично. Эффективны вещества, создающие акцепторно-донорные центры, вещества, создающие пробелы в решетке, и т. д.	Li_2O на реакцию $ZnO+C_2O_3$ S^{--} в фотографическом процессе	

твердой фазе; он включает действие веществ, облегчающих образование зародышей новой фазы и изменяющих формы ее кристаллизации. При этом следует различать действие затравки кристалликов, образующихся при реакции, от действия посторонних кристаллов и от действия посторонних растворенных или газообразных веществ, изменяющих поверхностную энергию новой фазы. Иногда таким образом изменяется не только скорость, но и направление процесса. Интересную, но мало изученную группу катализа реакций твердых тел представляет действие добавок, изменяющих тип или количество дефектов в твердом теле. Появление в результате этого валентных дефектов для реакций окислительно - восстановительного типа, пробелов (вакансий) в решетках частиц, образующих кристаллы для любых процессов, включающих диффузию в твердом теле, способны сильно изменять реакционную способность твердых тел. Эффекты этого типа обычно не рассматриваются в теории катализа и изучаются преимущественно в кинетике кристаллизации и топохимии. Они играют существенную роль при приготовлении катализаторов, при химическом разрушении и спекании катализаторов и при каталитической коррозии.

Из охарактеризованных четырех групп первая по характеру изменения реагирующих молекул и малой специфичности близка к физическому катализу. Во второй и третьей группах встречаются все переходы от чисто физического к чисто химическому катализу. Реакции четвертой группы ближе к химическому катализу, чем к физическому.

На опыте часто нелегко отличить физический и физико-химический катализ от химического катализа или катализа в собственном смысле слова, тем

более что каталитические эффекты разного типа нередко накладываются друг на друга; это создает затруднения при разработке теории подбора катализаторов.

Классы и группы реакций, включенные в табл. 2, дают достаточное представление об их многообразии. Для реакций, протекающих с участием одной лишь тепловой энергии, эти типы катализа характерны для гетерогенных двух- и трехфазных систем, в первую очередь для химических реакций твердых тел. Но было бы неправильно пренебрегать физическим и физико-химическим катализом для химических реакций в гомогенных однофазных системах. В частности, физический катализ играет важную роль при реакциях молекул радикалов и искусственно полученных активных форм — свободных атомов и радикалов, ионов, возбужденных молекул.

По этой же причине и вследствие сенсибилизации физический катализ весьма распространен в фотохимии и радиационной химии; он, а не обычный химический катализ, определяет основные особенности контактного горения, кроме начального периода розжига. По-видимому, физический и физико-химический катализы играют определенную роль и в обычном химическом катализе, Так, в частности, в гетерогенном катализе важным фактором может служить регулирование добавками обмена энергии и локальных температур; при катализе в жидкой фазе большое влияние может оказывать изменение дисперсности, примером которого может служить ускорение полимеризации при эмульгировании; наконец, в катализе, протекающем с промежуточным образованием лабильных форм-атомов, ионов, радикалов, физико-химический катализ может быть одним из факторов, управляющих последующими превращениями этих форм.

ВЫВОДЫ

1. Показано существование наряду с обычным или химическим катализом физического и физико-химического катализа.
2. Рассмотрены основные классы и группы физического и физико-химического катализа, их особенности и значение.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
10.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, Ж. физ. химии 6, 334 (1935).
2. С. З. Рогинский, Сб. «Проблемы кинетики и катализа» 6, 9 (1949).
3. С. З. Рогинский, Сб. «Проблемы кинетики и катализа» 8, 110 (1955); Хим. и хим. пром-сть, № 2, 138 (1957).
4. I. H. de Boer, Industr. Chim. Belgs 21, 1159 (1956).
5. G. M. Schwab, Z. Elektrochem. 60, 771 (1956).
6. I. C. Jungers, I. C. Balaceanu, Rev. Inst. franc., petr. 10, 30, 128 (1955).
7. T. Germain, Bull. Union Physic, 49, 385 (1955).
8. M. McBaker, G. I. Jenkins, Advances in Catalysis 7, 1 (1955).
9. H. I. Schumacher, Chemische Gasreaktionen, Dresden, Leipzig, 1939.
10. М. А. Проскурин и Е. В. Борелко, Сб. работ по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 99.
11. M. Bodenstein, Helv. chim. acta 18, 743 (1935).
12. Л. С. Гибянский и С. З. Рогинский, Ж. физ. химии 14, 1347 (1940).
13. M. Palanyi, Trans. Faraday Soc. 28, 316 (1932).
14. В. И. Гольданский, Н. Н. Семенов и Н. М. Чирков, Докл. АН СССР 52, 783 (1946).
15. Н. М. Чирков, В. И. Гольданский, М. И. Винник и С. Г. Энтелис, Сб. «Катализ», Изд. АН Укр. ССР, Киев, 1950.
16. С. З. Рогинский и А. Б. Шехтер, Ж. физ. химии 9, 780 (1937).
17. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимтехиздат, Л., 1934; О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.

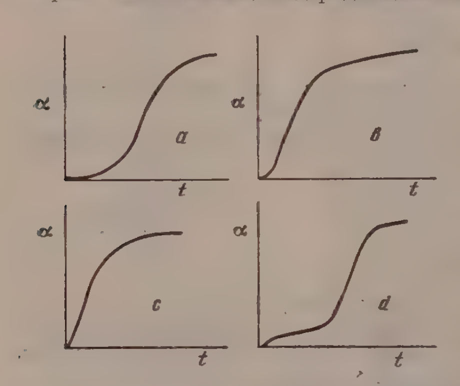
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 4

Г. М. ЖАБРОВА и В. А. ГОРДЕЕВА

О НЕКОТОРЫХ ФАКТОРАХ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ПОЯВЛЕНИЕ ИНДУКЦИОННОГО ПЕРИОДА В ТОПОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Топохимические процессы, протекающие на поверхности раздела твердых фаз, явились предметом многочисленных исследований. В литературе насчитываются сотни работ, посвященных изучению кинетики данного рода процессов, их классификации, роли поверхности раздела фаз и постулированию того или иного механизма топохимических процессов. Следует заметить, что одной из общепризнанных характерных особенностей топохимических процессов является наличие в большинстве случаев индукционного периода на кинетических кривых, характеризующих зависимость количества превращенного вещества от времени. Индукционный период, в течение которого скорость процесса незначительна, придает кинетическим кривым S-образный вид, что также принято считать характерным для топохимических процессов. Упомянем, что в монографии «Химия твердого состояния», под редакцией Гарнера [1], приводится классификация топохимических процессов на основании типа кинетических кривых и длительности индукционного периода. На фиг. 1 представлены четыре типа кинетических кривых топохимических процессов по Джекобсу и Томпкинсу [1]. Авторы указывают, что S-образный вид большинства кривых может быть объяснен в рамках кристаллизационных представлений, согласно которым процесс состоит из образования ядер в определенных локализированных местах реагирующего вещества и последующего роста их. Кривая *a* является типичным случаем автокаталитического протекания процесса. Для кривой *b* с уменьшенным индукционным периодом предполагается механизм образования большого числа ядер, не растущих до значительного размера. Быстрое образование зародышей на всей поверхности и подчинение кинетики скорости продвижения межфазовой поверхности внутри кристалла приводит к изчезновению индукционного периода (кривая *c*). Кривая *d* является комбинацией кривых *a* и *c* и характерна для реакций, протекающих в две стадии.



Фиг. 1. Различные типы кинетических кривых топохимических процессов по Джекобсу и Томпкинсу (α—количество превращенного вещества; t — время)

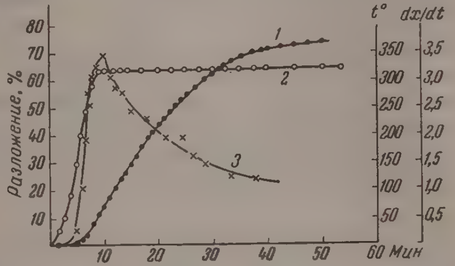
Рассмотрение топохимических процессов как своеобразной химической кристаллизации проводится в ряде работ советских [2—5] и иностранных [6—8] авторов. Математическая обработка кинетических S-образных кривых и кривых в дифференциальной форме, характеризующихся максимумом скорости, приводит авторов к разным кинетическим законам, выражающим скорость начальной стадии топохимического процесса в индукционном периоде или на растущей ветви автокаталитической кривой и на ее падающей ветви. Далее обычно проводится сопоставление найденных кинетиче-

ских законов с закономерностями, вытекающими из теоретических расчетов, и отсюда постулирование механизма топохимических процессов. На основании исследования кинетики некоторых топохимических процессов типа $A_{тв} \rightarrow B_{тв} +$ газ нами были получены данные, позволяющие показать, что причина появления индукционного периода кроется зачастую в условиях подвода тепла к исследуемому твердому телу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованию подвергнуты процессы термического разложения гидроокисей и карбонатов магния и цинка и бикарбоната калия. Использована методика спиральных кварцевых весов. Два реакционных сосуда со спиральными весами помещались в безынерционную стеклянную электропечь. Постоянство температуры поддерживалось электронным регулятором типа ЭРМ-47 с точностью до $\pm 1°$.

Навеска образцов исследуемых твердых тел, помещаемая на чашечку кварцевых весов, была равна, как правило, 100—120 *мг*. Точность отсчета по катетометру составляла 0,02 *мг*. Кинетические измерения проводились в вакууме, измерениям предшествовала тренировка при температуре на 100° ниже температуры разложения препаратов.



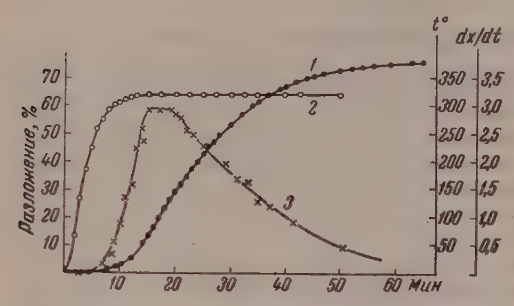
Фиг. 2. Кинетическая кривая (*1*) процесса дегидратации гидроокиси магния при 320°, кривая нагревания (*2*) и кривая изменения скорости процесса со временем (*3*) при «обычном» темпе нагревания

С целью выяснения вопроса об индукционном периоде были проведены кинетические измерения при различном темпе подъема температуры в реакционном приборе. Параллельно с кинетическими измерениями были проведены измерения температуры в исследуемом твердом теле, помещенном в кварцевую чашечку в таком же количестве и находившемся точно в таких же условиях, как и в кинетическом опыте. Чашечка была укреплена на неподвижной трубке, куда была впаяна платино — платинowородиевая термопара. Шарик термопары был погружен непосредственно в навеску твердого вещества, подвергавшегося разложению. Таким образом, параллельно с кинетическими кривыми были сняты кривые нагревания исследуемых твердых тел в ходе их термического разложения. И те и другие измерения повторялись по нескольку раз до получения полностью воспроизводимых данных. На фиг. 2 и 3 представлены кинетические кривые дегидратации гидроокиси магния при температуре 320°, кривые изменения скорости со временем превращения и кривые нагревания при «обычном» и «замедленном» темпе нагревания. При «обычном» темпе подъема температура в электропечи, надетой на реакционный прибор, в течение 1—2 мин. поднималась до заданной. Так называемый «замедленный» темп нагревания заключался в подставлении под реакционный прибор печи, предварительно нагретой до температуры опыта; это — прием, зачастую применяемый исследователями, изучавшими топохимические процессы. В некоторых опытах применялся «ускоренный» темп подъема температуры, осуществляемый путем перегревания электропечи (также надетой на прибор) в течение 1 мин. до температуры на 60—70° выше заданной. Малая инерционность печи позволяла в течение следующей минуты снижать температуру до заданной.

Как следует из фиг. 2, 3, длительность индукционного периода и местоположение максимума на автокаталитической кривой скорости определяются условиями нагревания гидроокиси магния. Так, на фиг. 2 дли-

тельность индукционного периода составляет 7,5 мин. при «обычном» темпе подъема температуры. За это время гидроокись магния нагревается до 270°, что приводит к некоторому подъему кинетической кривой. За 9,5 мин. гидроокись нагревается до заданной температуры 320° и в этот момент наблюдается максимум скорости на автокаталитической кривой, соответствующий 14% превращения гидроокиси в окись.

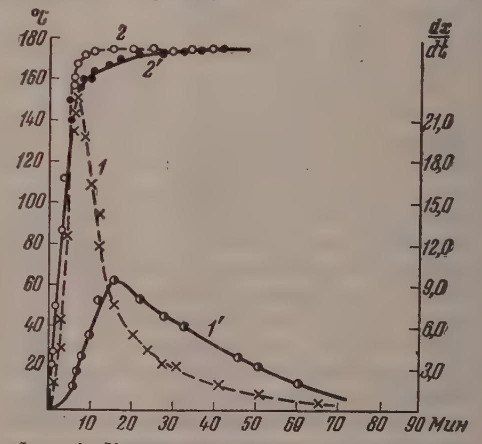
При так называемом «замедленном» темпе подъема температуры (фиг. 3) длительность индукционного периода увеличивается до 9 мин., что соответствует нагреванию гидроокиси магния до 295°. На 15-й мин. гидроокись нагревается до заданной температуры 320° и на 17-й мин. наблюдается максимум скорости, соответствующий 20% превращения.



Фиг. 3. Кинетическая кривая (*1*) процесса дегидратации гидроокиси магния при 320°, кривая нагревания (*2*) и кривая изменения скорости процесса со временем (*3*) при «замедленном» темпе нагревания

Хотя кинетические кривые, представленные на фиг. 2 и 3, по их характеру можно отнести к разным типам процессов, согласно [1], например, кривую на фиг. 2 — к типу *b*, а кривую на фиг. 3 — к типу *a*; на самом деле они относятся к одному и тому же процессу, но при различном темпе прогревания исходного твердого вещества — гидроокиси магния. Аналогичные явления наблюдались нами для гидроокиси цинка, карбоната магния, бикарбоната калия и некоторых других систем. На фиг. 4 представлены и автокаталитические кривые разложения бикарбоната калия при различном темпе подъема температуры: «ускоренном» и «обычном».

Положение максимума соответствует примерно времени установления заданной температуры исходной соли. Заметим, что высота максимума и форма автокаталитической кривой определяются также темпом подъема температуры. Причина такой сильной зависимости индукционного периода ряда топохимических процессов от темпа нагревания исходного твердого вещества кроется в условиях передачи тепла к твердым веществам и обуславливается также значительным температурным коэффициентом топохимических процессов. Первое обстоятельство приводит к тому, что в ряде случаев в течение первых 8—15 мин., а иногда и более, исходное твердое вещество находится при температуре, при которой скорость его разложения крайне мала. При нагревании до температуры, близкой к исследуемой, скорость реакции возрастает, резко увеличиваясь при установлении температуры во всей массе исходного твердого вещества. Этому моменту для ряда исследованных нами систем, относящихся к типу $A_{тв} \rightarrow B_{тв} +$ газ, и соответствовал изгиб на



Фиг. 4. Кривые изменения скорости процесса разложения бикарбоната калия при 175° (*1—1'*) и кривые нагревания (*2—2'*) при «ускоренном» и «замедленном» темпе нагревания

кинетической кривой и появление максимума на кривой скорости, придающей ей вид автокаталитической кривой. Следовательно, в ходе так называемого индукционного периода реагирующее твердое вещество находится при переменной температуре.

Странным образом в богатой научной литературе по топохимическим процессам отсутствовали данные по непосредственному измерению температуры в реагирующем твердом веществе.

Проведенные нами измерения с одновременным наблюдением за тепловым режимом позволяют утверждать, что для изучения начального периода топохимических реакций необходимо, чтобы время нагревания исходного твердого вещества было меньше характеристического времени реакции при заданной температуре (времени достижения максимума на автокаталитической кривой). Так как во многих исследованиях на это не обращалось внимание, то очевидно, что для ряда топохимических процессов, описанных в литературе, данное условие не выдержано, и наблюдаемый индукционный период не имеет никакого отношения к истинному механизму процессов. Особенно это относится к процессам, изучавшимся в условиях низких давлений, длительность «индукционного» периода которых измерялась 10—15 мин. Нам представляется, что увеличение индукционного периода и изменение формы кинетической кривой при переходе к более крупным зернам в ряде случаев объясняется тривиальной причиной ухудшения подвода тепла к массе зерен, при точечном касании последних.

Следует заметить, что при применении специальных методов нагревания, например, высокочастотных печей для веществ, обладающих электропроводностью, или при подаче турбулентной струи предварительно нагретого газообразного теплоносителя через мелкораздробленные частицы исходного твердого тела, вероятно, можно было свести период нагревания до минимальной величины, что дало бы возможность проследить за началом топохимического процесса. Недавно Кадлецом и Дубининым было проведено термическое разложение углекислого свинца при быстром нагревании и установлено отсутствие индукционного периода [9]. Изучение же топохимического процесса в статических условиях в атмосфере гелия или какого-либо другого газа, обладающего повышенной теплопроводностью, встречает затруднения, обусловленные диффузионными осложнениями.

ВЫВОДЫ

1. Изучалась кинетика термического разложения гидроокиси магния, карбоната магния, гидроокиси цинка и бикарбоната калия с одновременным контролем за скоростью нагревания изучаемых твердых веществ.

2. Длительность индукционного периода и местоположение максимума на автокаталитической кривой скорости определяются условиями нагревания исследуемых твердых веществ. Положение максимума соответствует примерно времени установления заданной температуры исходного вещества.

3. Высказана точка зрения относительно природы индукционного периода. Для ряда топохимических процессов, описанных в литературе, индукционный период, по-видимому, обусловлен условиями подвода тепла к твердому веществу и его нагревания и не имеет отношения к истинному механизму топохимических процессов.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
9.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. P. W. M. Jacobs F. C. Tompkins, Chemistry of the solid state. Edited by W. E. Garner, London, 1955, гл. 7, стр. 184.
2. С. З. Рогинский и О. М. Тодес, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1940, 475.
3. О. М. Тодес, Ж. физ. химии 14, 1224 (1940).
4. Б. В. Ерофеев, Изв. АН БССР 1950, № 4, 137.
5. П. И. Белькевич, Изв. АН БССР 1953, № 1, 75.
6. W. E. Garner, Science Progress 33, 130, 209 (1938).
7. J. Hume, J. Colvin, Proc. Roy. Soc. A132, 548 (1931).
8. K. Mampel, Z. phys. Chem. A187, 43, 235 (1940).
9. О. Кадлец и М. М. Дубинин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 1031.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 4

Я. К. СЫРКИН

МЕХАНИЗМЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ И КИСЛОТНООСНОВНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В предыдущих статьях [1] были рассмотрены циклические активные комплексы применительно к органическим реакциям. В настоящей работе сделана попытка рассмотрения ряда реакций без привлечения свободных радикалов, карбониевых ионов и карбанионов.

В широко распространенной теории кислотноосновного катализа принимается, что в первой стадии действие кислоты приводит к присоединению протона к субстрату с образованием катиона, а действие основания — к отщеплению протона и превращению субстрата в анион. Так, из кетона $>CH-\overset{|}{C}=O$ соответственно получаются в первом случае $>CH-\underset{|}{C}=O^{+}-H$ и во втором $->C=\underset{|}{C}-O^{-}$. При этом обычно не делается оценок теплового эффекта этой стадии, поскольку в большинстве случаев неизвестны энергии образования и энергии сольватации образующихся ионов. Во всяком случае, первая стадия связана с коренной химической перестройкой молекулы. Так, в указанном выше случае для образования аниона требуется разрыв связи C — H и π-связи C $=$ O, появление π-связи C $=$C и т. д. Остается неясной реальная возможность протекания этой реакции с достаточной скоростью.

В отличие от этих представлений мы полагаем, что в первой стадии происходит присоединение иона, например H_3O^+aq, с образованием молекулярного соединения по уравнению (1)

$$S + H_3O^+\cdot aq \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} SH_3O^+\cdot aq. \qquad (1)$$

Вместо $H_3O^+\cdot aq$ может присоединиться ион $OH^-\cdot aq$, молекула недиссоциированной кислоты, анион кислоты или растворитель. Обычно молекулярные соединения образуются или с небольшой энергией активации или без нее. Образование молекулярного соединения вызывает заметную поляризацию молекулы. Так, при присоединении галогенов к олефинам из двух бездипольных молекул образуется молекулярное соединение с заметным дипольным моментом. В результате поляризации связи становятся менее ковалентными и более ионными, что облегчает дальнейшее течение реакции. Можно поэтому полагать, что в ряде случаев реакции идут через предварительное образование молекулярных соединений.

Во второй стадии из молекулярного соединения (субстрата с молекулой или с ионом) идет реакция через циклический активный комплекс с чередованием рвущихся и образующихся связей (2)

$$SH_3O^+\cdot aq \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} S' + H_3O^+\cdot aq. \qquad (2)$$

В зависимости от значения удельных скоростей k_1, k_2, k_3 и k_4 кинетическое уравнение имеет тот или иной вид с участием концентраций и активностей. Реакция может зависеть или не зависеть от функции кислотности.

С точки зрения этих представлений, действие иона OH^- на нитропарафины, содержащие водород при углероде, связанном с нитрогруппой, в первой стадии приводит к образованию молекулярного соединения (3)

$$\begin{array}{c} >C-H\cdots O^- \\ | \qquad\quad | \\ O\cdots N\cdots O\cdots H \end{array} \qquad (3)$$

которое затем переходит в результате реакции через 6-членный активный комплекс (в 4)

$$\begin{array}{c} >C-\!\!\!+H\cdots O^- \\ \vdots \qquad\quad + \\ O^- -\overset{+}{N}=\!\!\!\!+O\cdots H \end{array} \longrightarrow >C=\overset{+}{N}\begin{matrix} O-H \\ O^- \end{matrix} + \bar{O}H \qquad (4)$$

Для нитрометана это приводит к кислоте с константой диссоциации $3{,}7 \cdot 10^{-11}$ [2].

Реакция Кижнера и реакция образования пептидных связей. По типу циклических комплексов могут протекать реакции, при которых меняется кратность связей C — N и N — N. К этому типу относится реакция Кижнера, при которой гидразоны карбонильных соединений с основаниями дают азот и углеводород, например (5)

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!>C=N-NH_2 + \bar{O}H \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!>CH_2 + N_2 + \bar{O}H \qquad (5)$$

Первая стадия может быть представлена циклом, в котором ион OH^- реагирует и регенерируется (6)

$$\begin{array}{c} \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!>C=\!\!\!+N\cdots NH \\ \vdots \qquad\qquad + \\ H-\!\!\!+O^-\cdots H \end{array} \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!>CH-N=NH + \bar{O}H \qquad (6)$$

и далее (7)

$$\begin{array}{c} \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!>CH-\!\!\!+N\equiv N \\ \vdots \qquad\qquad + \\ H-\!\!\!+O^-\cdots H \end{array} \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!>CH_2 + N_2 + \bar{O}H \qquad (7)$$

Другой тип реакций с изменением кратности связи CN наблюдается в недавно открытом новом методе образования пептидных связей [3]. Легко и быстро в водном растворе и без воды идет реакция (8)

$$RCOOH + R'NH_2 + C_6H_{11}N = C = N - C_6H_{11} = RCONHR' + C_6H_{11}NH \cdot CO \cdot NHC_6H_{11}. \qquad (8)$$

Мы думаем, что эта реакция протекает следующим образом (9)

$$\begin{array}{ccccc} O & & H & & N-C_6H_{11} \\ \| & & | & & \| \\ R-C & -\!\!\!+ & O & \cdots & C \\ \vdots & & & & \#\! \\ H-N & -\!\!\!+ & H & \cdots & N-C_6H_{11} \\ | & & & & \\ R' & & & & \end{array} \longrightarrow RCONHR' + C_6H_{11}NHC(OH)=N-C_6H_{11} \qquad (9)$$

$$\begin{array}{ccc} C_6H_{11}-NH-C & =\!\!\!+ & N-C_6H_{11} \\ \vdots & & \vdots \\ O & & H \\ + & & + \\ H & \cdots & O-H \end{array} \longrightarrow C_6H_{11}NH\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NHC_6H_{11} + H_2O$$

Вместо молекулы воды в ее отсутствие вторая стадия может идти с молекулой RCOOH.

Реакция Кневенагеля. В некоторых случаях, когда реакции изображаются в виде ряда стадий, эти стадии могут не являться кинетическими актами, протекающими раздельно во времени. Это случаи, когда процесс реакции подменяется пояснительными схемами, как это имеет место, например, в реакции Кневенагеля — конденсации метил-н.амилкетона с метилцианоацетатом. В действительности реакция укладывается в один акт, когда процесс идет в присутствии аммиака, обменивающего свой водород и регенерирующегося (10)

$$(C_5H_{11})(H_3C)C{=}O \cdots H{-}NH_2 \cdots H{-}CH(CN)(COOCH_3) \longrightarrow (C_5H_{11})(CH_3)C(OH){-}CH(CN)(COOCH_3) \qquad (10)$$

Полученное вещество также через шестичленный цикл превращается в

$$\begin{matrix} C_5H_{11} \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! C = C \!<\!\! \begin{matrix} CN \\ COOCH_3 \end{matrix}$$

Последняя стадия, как известно, обратима.

Нитрование. В реакции нитрования, как это предполагается в настоящее время, существенную роль играет ион нитрония NO_2^+. На это указал еще Эйлер в 1903 г. Далее известно, что в некоторых условиях, например когда растворителем является концентрированная азотная кислота, кинетика подчиняется уравнению второго порядка. Так, нитрование нитробензола пропорционально концентрации HNO_3 и $C_6H_5NO_2$. Сходные результаты наблюдаются и для других случаев. Скорость реакции может быть выражена уравнением (11)

$$V = k(NO_2^+)\,(ArH) \qquad (11)$$

Соответственно, кинетика может подчиняться и более сложному уравнению, но сложность проистекает оттого, что концентрация NO_2^+ зависит от разных условий (активность, кислотность, равновесная концентрация NO_2^+ в реакционной смеси и т. д.).

Существенным результатом исследований с применением дейтерия и трития [4] является то, что, по-видимому, разрыв связи C — H не является ступенью, определяющей скорость нитрования ароматических соединений и лимитирующей эту реакцию. На основании этих данных реакцию представляют постадийно следующим образом (12):

$$\begin{array}{lll} HNO_3 + HA = H_2NO_3^+ + A^- & \text{(быстро)} & \text{(а)} \\ H_2NO_3^+ = H_2O + NO_2^+ & \text{(медленно)} & \text{(б)} \\ NO_2^+ + ArH = ArNO_2H^+ & \text{(медленно)} & \text{(в)} \\ ArNO_2H^+ + A^- = ArNO_2 + HA & \text{(быстро)} & \text{(г)} \end{array} \qquad (12)$$

Мы полагаем, что в условиях крепких растворов в реакционной смеси ион NO_2^+ не существует как свободный ион, как это имеет место для других ионов в разбавленных растворах при условиях обычной сольватации. Скорее всего ион NO_2^+ находится в виде *ионной пары с отрицательным ионом*, например с HSO_4^-, в виде $O_2N^+ \ldots O^- — SO_3H$.

Далее мы полагаем, что вряд ли есть основания разделять стадии (в) и (г) ибо в условиях действия ионной пары, водород из ArH может отщепляться в одном акте при наличии иона нитрония и сопутствующего ему отрица-

тельного иона. Если так, то переходный комплекс можно представить в виде шестичленного цикла (13)

$$\text{C}_6\text{H}_{11}\langle^{\text{H}\cdots\cdots\text{O}}_{\overset{+}{\text{N}}\text{O}_2\cdots\text{O}^-}\rangle \text{S}(\text{OH})(=\text{O}) \qquad (13)$$

При этом в акте реакции отщепляется водород и регенерируется молекула серной кислоты. Процесс реакции сопровождается «нейтрализацией» зарядов ионной пары. Нет надобнсти в постулировании быстро распадающегося неустойчивого иона $ArNO_2H^+$, хотя бы потому, что этот неустойчивый ион может потерять свой водород в самом акте реакции. Это естественно и потому, что отщепление водорода не лимитирует реакцию.

Реакции с участием AlX_3. Реакции, катализируемые $AlCl_3$, обычно описываются как процессы, идущие через образование промежуточного иона AlX^-_4 и карбониевого иона R^+ (14)

$$RCl + AlCl_3 = R^+ + AlCl_4^- . \qquad (14)$$

Дальнейший ход изображается уравнениями (15) и (16)

$$ArH + R^+ \rightarrow ArR + H^+; \qquad (15)$$

$$Al\overline{Cl_4} + \overset{+}{H} \rightarrow AlCl_3 + HCl. \qquad (16)$$

Так, быструю реакцию между $(CH_3)_3CBr + AlCl_3$ и изопентаном объясняют легким образованием иона $(CH_3)_3C^+$. Однако Кондон и другие показали, что реакция между изопропилкарбониевым ионом и C_6H_6 идет в 350 раз быстрее. Если так, то вторая стадия идет очень быстро, и медленной стадией, определяющей скорость, является образование карбониевого иона. Опыт показывает, что реакция идет по уравнению третьего порядка (17)

$$V = k\,(AlCl_3)(RCl)(ArH). \qquad (17)$$

Концентрация ArH входит в стадию, определяющую скорость. Реакция мало чувствительна к диэлектрической постоянной среды, что говорит против ионного механизма.

Показано, что в реакции с участием бензилхлорида карбониевый ион не является промежуточным веществом, определяющим скорость. Паранитробензилхлорид должен был бы реагировать быстрее, так как он дает более реакционноспособный карбониевый ион. Плохо вяжется с ионизационным механизмом и тот факт, что ионизирующая способность среды не оказывает влияния на реакцию, например, при замене сильно полярного 60%-ного нитробензола на неполярный метилциклогексан. Иногда в C_6H_6 реакция идет быстрее, чем в $C_6H_5NO_2$. Далее, бензол алкилируется метилхлоридом и еще легче — бензилхлоридом, между тем как трифенилметилхлорид не реагирует. Это не связано ни с невозможностью образования конечного продукта, так как $(C_6H_5)_4C$ устойчив, ни со стерическими препятствиями. Очевидно, образование карбониевого иона не является необходимой стадией реакции.

Браун и Грейсон [5] подвергли критике описанный выше механизм через карбониевый ион; они полагают, что RCl и $AlCl_3$ дают молекулярное соединение (18)

$$RCl + AlCl_3 \rightleftarrows RCl \cdot AlCl_3, \qquad (18)$$

которое дальше реагирует по уравнению (19)

$$ArH + RCl \cdot AlCl_3 \rightarrow \left(Ar\langle^{H}_{R} \right)^+ \overline{Al}Cl_4. \qquad (19)$$

Поскольку есть основания считать, что в данной реакции нет карбониевого иона как самостоятельной кинетической единицы, процесс естественно представить идущим через 6-членный комплекс 20

Ar—H⋯Cl—AlCl₂⋯Cl—R⋯Ar (20)

в котором $AlCl_3$ реагирует и тут же регенерируется. Молекулярное соединение $RCl\ldots AlCl_3$, в котором, надо полагать, ослаблена ковалентная связь R — Cl, вследствие взаимодействия Cl с пустой орбитой $AlCl_3$, в действительности является частью активного комплекса с ArH. Разрыв связи RCl происходит одновременно с формированием связи Ar — R и разрыхлением ArH.

Реакция между $(CH_3)_3\,CCl$ и C_2H_4 соответственно идет по механизму (21)

$(CH_3)_3C$—Cl⋯AlCl₂—Cl⋯CH_2=CH_2⋯$(CH_3)_3C$ (21)

Интересно отметить, что в ряде реакций, например $C_6H_6 + RCOCl$ и других, требуется не менее одного моля $AlCl_3$, т. е. катализатор является составной частью активного комплекса наравне с реагирующими веществами.

Укажем, наконец, что процессы изомеризации с участием $AlCl_3$ могут также идти, вероятно, через циклические активные комплексы. Так, превращение (22)

$$CH_3CH_2CH_2Br \rightarrow CH_3CHBrCH_3 \quad (22)$$

мы представляем себе следующим образом (23)

AlBr₂; Br; Br; CH_3—CH—CH_2; H (23)

т. е. без ионизации. Известно, что при реакциях фталилхлорида могут образовываться 2 ряда производных. В присутствии $AlCl_3$ и C_6H_6 получается не только антрахинон, но и (24)

C_6H_5 C_6H_5; C; O; C=O (24)

Под влиянием $AlCl_3$ возможен переход фталилхлорида в (25)

CCl_2; O; C=O (25)

через 6-членный комплекс (26)

$$\begin{array}{c} Cl \\ | \\ C\cdots\cdots Cl \\ O \qquad AlCl_2 \\ C \\ O \quad Cl \end{array} \qquad (26)$$

Реакции Вюрца и Циглера. Зачастую реакции, которые казались легко объяснимыми с точки зрения радикального механизма, при тщательном рассмотрении оказывались несравненно более сложными. Это, несомненно, относится к реакции Вюрца. Мортон и сотрудники показали, что поверхность металлического натрия превращает алкилгалогениды в свободные радикалы. По-видимому, в ряде случаев реакция Вюрца и протекает по радикальному механизму. Очевидно, что этим не исчерпываются возможные механизмы реакций Вюрца.

Известно, что алкилы натрия, например C_4H_9Na, в присутствии n-C_4H_9Cl могут диспропорционироваться, давая $C_2H_5CH=CH_2$ и n-C_4H_{10}. Такой процесс можно, конечно, представить идущим по радикальному механизму, но можно представить и через 6-членный активный комплекс (27)

$$\begin{array}{l} C_2H_5-CH\cdots CH_2-|-Na \\ \quad\ \ \vert \qquad\qquad\quad \vdots \\ \quad H\cdots CH_2-|-Cl \\ \qquad\quad \vert \\ \qquad CH_2-C_2H_5 \end{array} \longrightarrow C_2H_5CH=CH_2+n\text{-}C_4H_{10}+NaCl \qquad (27)$$

Представляет интерес детальное изучение механизма этой реакции. Против радикального механизма свидетельствуют реакции Вюрца с некоторыми оптически активными веществами (α-фенетилхлорид и др. [6]).

Такой же случай имеет место и при реакции Циглера. Реакция между этилалюминием и этиленом (процесс полимеризации), вероятно, относится к радикальному типу. Однако Циглер [7] нашел, что наряду с главной реакцией наблюдаются и побочные, приводящие к образованию олефинов. Возможно, что последние образуются вследствие процессов, идущих через циклические комплексы, например (28)

$$\begin{array}{l} C_2H_5-CH\cdots CH_2-|-Al< \\ \quad\ \ \vert \qquad\qquad\quad \vdots \\ \quad H\cdots CH_2=|=CH_2 \end{array} \longrightarrow C_2H_5CH=CH_2+\ >AlCH_2CH_3 \qquad (28)$$

Реакция с участием RMgX. В настоящее время можно считать доказанным, что в ряде случаев реакции Гриньяра идут через 6-членный комплекс:

1) Присоединение RMgX к бензальацетофенону идет по механизму (29)

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH=|=CH\cdots C-C_6H_5 \\ \qquad\quad \vdots \qquad\qquad\ \Vert \\ \qquad\quad R-|-Mg\cdots O \\ \qquad\qquad\quad \vert \\ \qquad\qquad\quad X \end{array} \qquad (29)$$

2) Так же объясняется образование 1-бутена (30)

$$\begin{array}{l} \quad CH_3 \\ \qquad CH=|=CH \\ H \qquad\qquad\qquad CH_2 \\ \quad O\cdots\cdots Mg \\ \quad \vert \qquad\quad \vert \\ \quad H \qquad\ \ Br \end{array} \longrightarrow CH_3\cdot CH_2CH=CH_2+MgBrOH \qquad (30)$$

3) Присоединение к арилаллиловым эфирам (31)

$$\text{Ar—O}\cdots\text{CH}_2\text{—CH=CHR};\quad \text{Mg(X)—R} \qquad (31)$$

4) Реакции кетонов и образование промежуточных соединений, ведущих к третичным спиртам [8] (32)

$$\text{R}''\text{R}'''\text{C=O}\cdots\text{Mg—R};\quad \text{R}'\text{—Mg(X)}\cdots\text{X} \qquad (32)$$

Некоторые реакции декарбоксилирования. В реакции декарбоксилирования α,α-диметилацетоуксусной кислоты (взятой для избежания кетоэнольной таутомерии) нет необходимости предполагать наличие внутримолекулярной ионизации с образованием своеобразного диполярного иона. Процесс, который мог бы привести к образованию этого иона,— это циклический процесс декарбоксилирования, т. е. вместо гипотетического акта (33)

$$CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot COOH \rightleftarrows CH_3\overset{+}{C}(OH)-C(CH_3)_2-\overline{CO}_2;$$
$$CH_3\overset{+}{C}(OH)-C(CH_3)_2-\overline{CO}_2 \rightarrow CH_3C(OH)=C(CH_3)_2+CO_2; \qquad (33)$$

реакция идет, вероятно, следующим образом [9] (34)

$$CH_3-C(=O\cdots H-O-)-C(CH_3)_2-C=O \dashrightarrow CH_3\cdot C(OH)=C(CH_3)_2+CO_2 \qquad (34)$$

В случае β,γ-ненасыщенных кислот действует аналогичный механизм (35):

$$\text{RHC=CH—CH}_2\text{—C(=O)—O—H} \longrightarrow R\cdot CH_2-CH=CH_2+CO_2 \qquad (35)$$

В некоторых случаях потеря CO_2 может идти в очень мягких условиях, например при комнатной температуре в присутствии аминов. По-видимому, в этих случаях амин способствует передаче водорода с одновременной регенерацией.

Кислород и перекиси. Действие кислорода часто осуществляется по радикальному механизму. Однако есть много случаев, когда процесс является молекулярным. Это относится, по-видимому, к биологическому окислению и к хорошо изученному обратимому присоединению кислорода. Иногда встречается утверждение, что при действии кислорода на двойную связь происходит «раскрытие» двойной связи с образованием бирадикала (36)

$$>\dot{C}-C(-O-O^{\bullet})< \qquad (36)$$

Не говоря уже о том, что понятие «раскрытия» двойной связи лишено фи-

зического смысла (можно было бы заставить два электрона не давать π-связи, например, при условии возбуждения с переводом в триплетное состояние, что требует большой энергии), непонятно, почему не происходит в этом акте реакция с замыканием цикла (37),

(37)

поскольку при этом, даже за вычетом напряжения четырехчленного кольца, должна была бы выделиться большая энергия. Кроме того, ряд авторов (Фармер, Дюфрез, Криче, Стефенс, Сундрабингам) показал, что зачастую присоединение O_2 идет с перемещением двойной связи и образованием гидроперекиси [10]. Реакция в этом случае может идти через 6-членный цикл по схеме (38)

(38)

Такой же характер имеют, вероятно, процессы типа (39)

(39)

и реакции образования транс-аннулярных перекисей, например при реакции фотосинтеза аскаридола (40)

CH_3 + O_2 + $h\nu$ → CH_3; $H_3C-CH-CH_3$ → $H_3C-CH-CH_3$ (40)

К этому же типу относится фотохимический процесс, идущий под действием кислорода при наличии сенсибилизатора [11] (41)

+ O_2 + $h\nu$ + сенсибилизатор → (41)

Известно, что гидразин в водном растворе при действии O_2 дает концентрированную перекись, что согласуется с реакцией через 6-членный цикл (42)

C_6H_5, C_6H_5 → $H_2O_2 + C_6H_5N_2C_6H_5$ (42)

Мы полагаем, что образование органических перекисей при реакции спиртов с H_2O_2 также идет по 6-членному механизму [12]. Предполагалось, что процесс идет через образование ионов алкоксония и карбониевых ионов (43)

$$ROH + H^+ \rightarrow ROH_2^+ \rightarrow R^+ + H_2O;$$
$$R^+ + R'OOH \rightarrow ROOR' + H^+. \qquad (43)$$

Более естественно думать, что в процессе реакции действует и регенерируется ион гидроксония H_3O^+ (а не H^+, которого в условиях реакции вообще нет) (44)

$$\begin{matrix} H \cdots & \overset{+}{O}H_2 \\ \vdots & \vdots \\ H-O & H \\ | & | \\ R \cdots & O-O-R' \end{matrix} \longrightarrow ROOR' + H_2O + H_3\overset{+}{O} \qquad (44)$$

Караш и другие [13] нашли, что при разложении оптически активного метилэтилацетилпероксида среди прочих продуктов имеется втор. бутилметилэтилацетат. Возможно, что это не радикальная, а молекулярная реакция, как указал Хайн [14] (45)

$$C_2H_5CH(CH_3)-C(=O)\cdots O \cdots CH\cdot CH_3\cdot C_2H_5,\ O \cdots O-C(=O) \longrightarrow \qquad (45)$$

$$\longrightarrow CO_2 + C_2H_5CH(CH_3)-COO-CH(CH_3)(C_2H_5)$$

В реакциях кетонов с перкислотами доказано, что O^{18} в карбониле реагирующего кетона остается в карбониле образующегося эфира [15]. Вероятно, это молекулярная перегруппировка, идущая через следующий активный комплекс (46)

$$\begin{matrix} {}^{18}O \cdots H \cdots O-C(=O)R' \\ \vdots \qquad\qquad | \\ R-C \text{———} O \\ \cdot R \cdot \end{matrix} \longrightarrow R-\overset{O^{18}}{\overset{\|}{C}}-OR + R'COOH \qquad (46)$$

К этому же типу относится, по-видимому, и реакция перегруппировки перекисей [16] (47)

$$R'-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R'' \longrightarrow R'-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R''$$

$$\begin{matrix} CR'' \\ O \cdots \qquad O \\ \vdots \qquad | \\ O=C \text{———} O \\ \cdot R' \cdot \end{matrix} \longrightarrow R'-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R'' \qquad (47)$$

Тот же механизм действует, возможно, и в реакции промышленного получения фенола [17] в присутствии H_3O^+ (48)

$$(CH_3)_2-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}-O-O-H + H_3O^+ \longrightarrow C_6H_5OH + CH_3COCH_3 + H_3O^+$$

$$\begin{matrix} H_2\overset{+}{O} \cdots H \cdots O-H \\ \vdots \qquad\qquad | \\ (CH_3)_2-C \text{———} O \\ \cdot C_6H_5 \cdot \end{matrix} \longrightarrow (CH_3)_2-\overset{\overset{+}{O}H_2}{\overset{|}{C}}-O-C_6H_5 + H_2O \longrightarrow \qquad (48)$$

$$\longrightarrow (CH_3)_2-\overset{OH}{\overset{|}{C}}-OC_6H_5 + H_3O^+$$

Конечные продукты получаются через 6-членный цикл (49)

$$(CH_3)_2C(=O\cdots H\cdots \overset{+}{O}H_2\cdots H\cdots O)-C_6H_5 \longrightarrow (CH_3)_2CO + C_6H_5OH + H_3\overset{+}{O} \qquad (49)$$

Не исключено, что аналогичный механизм действует в реакциях торможения окисления альдегидов аминами и соединениями типа $C_6H_4(OH)_2$. Альдегид может дать перкислоту, которая с кетоформой $C_6H_4(OH)_2$ регенерирует альдегид, кислород и исходный ингибитор.

Сера, являющаяся в некоторых реакциях аналогом кислорода, может присоединяться к двойной связи с перемещением двойной связи по молекулярному механизму, не обязательно с участием радикалов, например по схеме (50):

$$>C{=}CH\cdots CH- \;(S{-}S{-}S\ \text{цикл},\ S\cdots H) \longrightarrow >C-CH{=}CH-,\ \ S-S-SH \qquad (50)$$

При этом предполагается, что сера реагирует в виде циклического соединения (например S_8 или S_x). Со следующей молекулой, содержащей двойную связь $C = C$, реакция идет по уравнению (51)

$$>C-CH{=}CH-,\ \ S_n-S_m-H,\ \ >C{=}CH\cdots CH-\ (\cdots H) \longrightarrow >C-CH{=}CH-\ \ |\ S_n\ |\ >C-CH{=}CH- \ + H_2S_m \qquad (51)$$

В заключение укажем, что некоторые механизмы, предложенные в этой работе, являются дискуссионными и возможно более сложны, но мы полагаем, что найдется множество органических молекулярных реакций, не затронутых в этой работе, которые при ближайшем рассмотрении окажутся удовлетворяющими сформулированным условиям протекания через 5-, 6- и 7-членные активные комплексы.

Во всяком случае необходимы теоретические и экспериментальные исследования для дальнейшего развития этой области.

ВЫВОДЫ

1. Предложены две стадии для кислотноосновного катализа. В первой стадии образуется молекулярное соединение между субстратом и ионом или нейтральной молекулой. Во второй стадии это молекулярное соединение через циклический активный комплекс с чередующимися рвущимися и возникающими связями переходит в конечное состояние.

2. Метод циклических активных комплексов применен к некоторым реакциям Фриделя и Крафтса, Вюрца, Циглера, Гриньяра, Кижнера, Кневенагеля, к некоторым случаям декарбоксилирования, нитрования и к реакциям органических перекисей.

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
24.VI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. К. Сыркин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, № 2 и № 3.
2. C. Drew, J. Nesly, A. Gordon, J. Amer. Chem. Soc. 77, 2622 (1955).
3. J. Sheehan, G. Hess, J. Amer. Chem. Soc. 77, 1067 (1955).
4. T. Bonner, Bowyer Freda, W. Qwyn, J. Chem. Soc. 1953, 2650; L. Melander, Nature 163, 599 (1949).
5. H. C. Brown, M. Grayson, J. Amer. Chem. Soc. 75, 6285 (1953).
6. I. F. Lane, S. E. Urlich, J. Amer. Chem. Soc. 72, 5132 (1950).
7. K. Ziegler, Bull. Soc. Chim. France, 1956, № 1; K. Ziegler, U. Breil, H. Martin, Angew. Chemie 67, 541 (1955).
8. F. Drahowzal, H. König, Monatsh. 85, № 3, 684 (1954).
9. K. Pedersen, J. Phys. Chem. 38, 559 (1934).
10. H. N. Stephens, J. Amer. Chem. Soc. 50, 568 (1928); E. H. Farmer, A. Sundralingham, J. Chem. Soc. 1942, 127; C. Dufraise, Bull. Soc. chim. France 6, 422 (1939).
11. G. O. Shenk, Angew. Chemie 164, 12 (1952).
12. M. Bassey, C. A. Bunton, A. G. Davies, T. A. Lewis, D. R. Leewellyn, J. Chem. Soc. 1955, 2471.
13. M. S. Kharasch, I. Kuderma, W. Nudenberg, J. Organ. Chem. 19, 1283 (1954).
14. F. Hine, Physicall Organic Chemistry, N. Y., 1956, стр. 445—446.
15. R. Criegee, Ann. chimie 560, 127 (1948); S. L. Friess, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2571 (1949).
16. J. E. Leffler, J. Amer. Chem. 72, 67 (1950).
17. H. Hock, S. Lang, Ber. 77B, 257 (1944); F. H. Seubold, W. E. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc. 75, 3790 (1953); Б. Д. Кружалов и П. Г. Сергеев, Хим. наука и пром-сть 1, № 3, 287 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 4

М. Г. ГОНИКБЕРГ, И. И. ЛЕВИЦКИЙ и Б. А. КАЗАНСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА СКОРОСТЬ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОГЕКСАНА

СООБЩЕНИЕ 1. КИНЕТИКА ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОГЕКСАНА НА ВОЛЬФРАМ-СУЛЬФИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Реакции изомеризации углеводородов под давлением водорода в присутствии гетерогенных катализаторов находят широкое применение в практике и выяснение их кинетических закономерностей приобретает все большее значение. Между тем влияние давления на скорость этих реакций мало изучено.

Маслянский [1] исследовал кинетику изомеризации циклогексана в присутствии сернистого молибдена при давлениях от 50 до 200 *атм* и температурах 372—432°. Автор пришел к выводу, что увеличение давления водорода не оказывает прямого влияния на скорость реакции и лишь способствует сохранению активности катализатора. Этот вывод был основан на постоянстве константы скорости (k), рассчитанной по уравнению гомогенной кинетики:

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc^n,$$

где c — концентрация; τ — время контакта; $n = 0{,}6$.

Чиапетта и Хантер [2] исследовали изомеризацию н. гексана в присутствии никельалюмосиликатного катализатора при разбавлении паров C_6H_{14} водородом и азотом в отношении 1 : 4. В присутствии азота при общем давлении 24,8 *атм*, объемной скорости 1,0 час$^{-1}$ и в интервале температур 320—410° изомеризация гексана практически не имела места, но при замене азота на водород в тех же условиях опытов составляла от 20 до 85%. Влияние давления на конверсию гексана авторы исследовали в пределах от 7,1 до 48,5 *атм*. При постоянных времени контакта и степени разбавления водородом глубина изомеризации уменьшалась по мере увеличения давления, причем этот эффект давления был особенно резким при 320° и значительно более слабым при 410°. При всех исследованных температурах, постоянном времени контакта и постоянном общем давлении (24, 8 *атм*) глубина изомеризации оказалась не зависящей от разбавления, т. е. от парциальных давлений водорода и н. гексана.

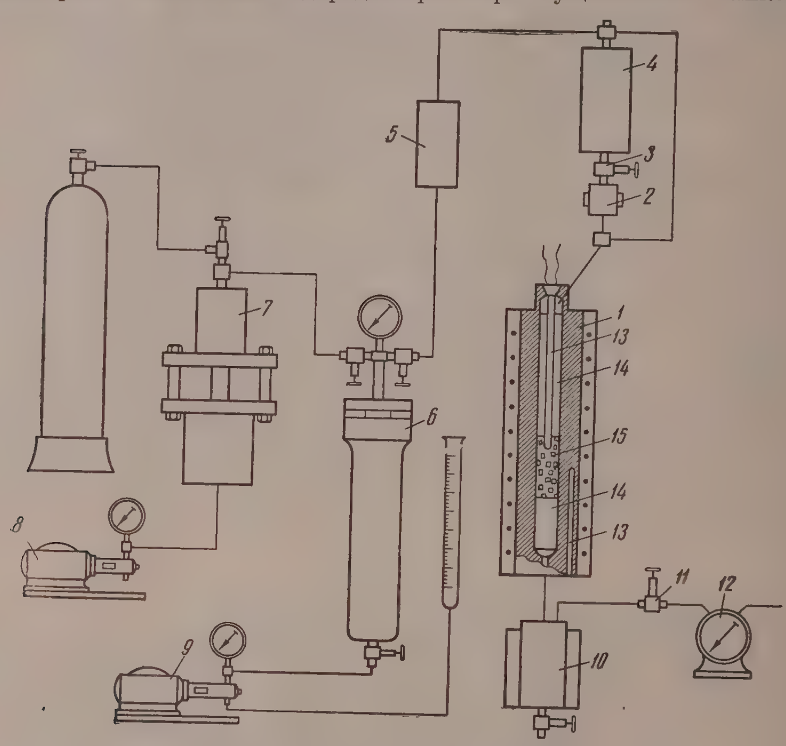
В настоящей работе изложены результаты исследования изомеризации циклогексана в метилциклопентан над промышленным катализатором WS_2 под давлением водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ *

Изомеризация циклогексана на сернистом вольфраме исследовалась проточным методом. Катализатор применялся в зернах размером 3—5 *мм*; насыпной объем катализатора — 75 *мл* (186 *г*); внутренний диаметр ре-

* В выполнении настоящейработы принимали участие лаборант Е. А. Удальцова и механик Ю. И. Рыжов.

актора —20 *мм*. В качестве форконтакта применялись кусочки фарфора; длина слоя форконтакта составляла 400 *мм*. Измерение температуры производилось в слое катализатора на расстоянии 50 *мм* от его начала. Предварительная проверка показала, что максимальные колебания температуры по длине слоя составляли ±2°. Схема установки изображена на фиг. 1. Водород подавался в реактор *1* либо из баллона, либо из ресивера *6*, в котором производилось предварительное компримирование газа мультипликатором *7*; вытеснение водорода из ресивера осуществлялось гликолем,



Фиг. 1. Схема проточной установки:

1 — реактор; *2* — окошко; *3* — вентиль тонкой регулировки; *4* — «мерник»; *5* — фильтр, *6* — ресивер; *7* — мультипликатор; *8* и *9* — насосы; *10* — приемник; *11* — редуцирующий вентиль; *12* — газовые часы; *13* — термопара; *14* — кусочки фарфора; *15* — катализатор

подававшимся насосом *9* с определенной скоростью. Для осушки и очистки водорода от паров гликоля применялась бомба-фильтр *5* с силикагелем (0,5 *л*). Скорость подачи водорода контролировалась газовыми часами на выходе из реактора после редуцирующего вентиля *11*. Скорость подачи циклогексана регулировалась вентилем тонкой регулировки *3* и контролировалась посредством отсчета капель через окошко высокого давления *2*. Продукты реакции поступали в приемник *10*, охлаждаемый льдом.

Циклогексан характеризовался следующими константами: т. кип. 80,7°; d_4^{20} 0,7785; n_D^{20} 1, 4262. По литературным данным [3]: т. кип. 80,75°; d_4^{20}0,7786; n_D^{20} 1,4262. Водород применялся электролитический.

Продукты реакции подвергались хроматографической очистке от бензола в колонке с силикагелем. Максимальное содержание бензола в катализатах не превышало 1%; в катализатах опытов, проведенных при 370° и более низкой температуре, бензол практически отсутствовал. Затем катализат разгонялся на ректификационной колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок с отбором фракций: а) до 71,2°; б) 71,3—71,8°; в) при 71,8°

(метилциклопентан); г) 71,8—75,0°; д) 75,1—80,7°; е) при 80,7°. Наиболее низкая начальная температура кипения составляла 59° в опытах при 430°. Расчет содержания во фракциях циклогексана, метилциклопентана и суммы гексанов проводился по показателям преломления. При расчете n_D^{20} для гексанов принималось равным 1,3743 (среднее для н. гексана, 2- и 3-метилпентанов и 2,3-диметилбутана). Возможная относительная погрешность при таком способе расчета не превышала 5—6% от вычисленного выхода гексанов. Остаток после разгонки состоял из циклогексана.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Первые серии опытов проведены при степени разбавления, равной 19—24 $\left(\delta = \frac{H_2}{C_6H_{12}}\right)$ и при температурах 320, 340, 370, 400 и 430° (табл. 1). В этих опытах мы изменяли общее давление при постоянстве температуры и скорости подачи водорода и циклогексана. Таким образом, время контакта изменялось пропорционально общему давлению. Величины условного времени контакта (τ) рассчитывались из соотношения: $\tau = v/V$, где v — насыпной объем катализатора; V — объем смеси паров циклогексана и водорода при данных давлении и температуре, проходящий в единицу времени через слой катализатора. Выходы катализатов составляли 90—95% от пропущенного циклогексана. После каждого опыта катализатор нагревался в токе водорода при той же температуре в течение 2 $^1/_2$ час. Опыты проводились с различными количествами циклогексана (35 и 70 или 80 *г*), чтобы контролировать изменение активности катализатора в течение опыта; как видно из данных табл. 1, расхождения в конверсиях циклогексана между такими опытами не превышали 3%.

По мнению многих исследователей, гексаны, образующиеся при изомеризации циклогексана, обязаны своим происхождением гидрогенолизу, главным образом метилциклопентана (обзор литературы см. [4]). Поэтому влияние давления контролировалось как по изменению выходов метилциклопентана, так и по общей конверсии циклогексана в метилциклопентан и гексаны.

Из данных табл. 1 следует, что повышение общего давления от 50 до 250 *атм* при 320 и 340° привело к уменьшению глубины изомеризации циклогексана, при 370° выходы продуктов реакции с повышением давления изменялись незначительно, но резко возрастали с давлением при 400 и 430°. Таким образом, знак эффекта давления зависел от температуры. Селективность процесса мало менялась с температурой, но уменьшалась по мере увеличения давления. Содержание гексанов в продуктах конверсии циклогексана увеличивалось от 3—5% при 50 *атм* до 10—16% при 250 *атм* $\left(\text{см. изменение величины } \frac{b}{a+b}\right)$. Все описанные опыты проведены на одной порции катализатора. Между опытами катализатор сохранялся под давлением водорода (50 *атм*) и при этом его активность постепенно возрастала. Это следует, например, из сравнения первой серии опытов при 340° (№ 96—99) с данными второй серии (№ 127—135), которые проводились через три месяца после первой. Уменьшение скорости изомеризации циклогексана с повышением общего давления при 320 и 340° наблюдается также и при меньших разбавлениях водородом.

Для выяснения причин отмеченного выше эффекта общего давления мы провели несколько новых серий опытов, в которых исследовалось влияние парциальных давлений водорода и циклогексана на конверсию циклогексана. Результаты опытов при 430 и 340°, при постоянстве времени контакта, парциального давления и скорости подачи циклогексана, но при различных парциальных давлениях водорода, приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 можно сделать следующие выводы: а) при 430° увеличение парциального давления водорода (от 60 до 120 *атм* и от 114 до

Таблица 1

Изомеризация циклогексана при разбавлении водородом $\delta = 19-24$

№ опыта	P в атм	Пропущено C_6H_{12} в г	Скорость в моль/час C_6H_{12}	H_2	δ	Условное время контакта в сек.	Состав катализата в % C_6H_{12}	$C_5H_9CH_3$ a	C_6H_{14} b	$a+b$	$\frac{b}{a+b}$
					320°						
108	50	35,0	0,134	2,62	19,5	101	85,2	14,6	0,2	14,8	0,014
110	102	35,0	0,132	2,60	19,7	207	87,5	12,1	0,4	12,5	0,032
109	151	35,0	0,128	2,65	20,6	302	86,8	12,6	0,6	13,2	0,042
107	198	35,0	0,128	2,59	20,2	404	88,5	11,2	0,3	11,5	0,029
					340°						
97	51	35,0	0,135	2,63	19,5	99	68,7	30,1	1,2	31,3	0,039
99	100	35,0	0,133	2,60	19,5	196	71,8	25,9	2,3	28,2	0,081
98	202	35,0	0,133	2,60	19,5	397	72,7	24,4	2,9	27,3	0,105
96	248	35,0	0,134	2,62	19,5	483	75,5	21,9	2,6	24,5	0,106
129	50	35,0	0,128	2,74	21,4	93,6	63,3	34,8	1,9	36,7	0,051
130	50	70,0	0,132	2,69	20,4	95,1	66,3	32,2	1,5	33,7	0,045
136	50	35,0	0,134	2,67	19,9	95,7	64,2	34,0	1,8	35,8	0,051
135	50	70,0	0,131	2,70	20,7	94,8	65,4	32,8	1,8	34,6	0,053
127	251	35,0	0,131	2,65	20,2	485	68,7	26,5	4,8	31,3	0,153
128	248	70,0	0,131	2,68	20,5	474	69,6	26,4	4,0	30,4	0,132
					370°						
121	50	35,0	0,650	13,3	20,4	18,4	75,6	23,8	0,6	24,4	0,029
125	51	80,0	0,652	13,1	20,1	19,1	74,9	24,2	0,9	25,1	0,036
126	124	80,0	0,661	13,1	19,8	46,2	72,6	25,8	1,6	27,4	0,056
122	150	35,0	0,657	13,1	20,0	55,6	73,8	24,7	1,5	26,2	0,057
120	250	35,0	0,662	13,0	19,7	93,6	71,1	26,0	2,9	28,9	0,099
124	248	80,0	0,676	13,1	19,4	92,1	72,9	24,6	2,5	27,1	0,093
					400°						
139	50	35,0	1,21	24,5	20,3	9,50	68,8	29,9	1,3	31,2	0,041
140	50	70,0	1,13	25,5	22,6	9,19	71,9	26,8	1,3	28,1	0,046
143	50	35,0	1,14	24,9	21,8	9,37	68,4	30,3	1,3	31,6	0,043
144	50	70,0	1,14	24,8	21,7	9,41	71,5	27,4	1,1	28,5	0,040
141	125	35,0	1,18	25,5	21,7	22,9	61,5	35,7	2,8	38,5	0,073
142	125	70,0	1,18	25,2	21,4	23,1	61,8	34,8	3,4	38,2	0,088
137	251	35,0	1,19	24,3	20,5	48,1	57,6	35,6	6,8	42,4	0,161
138	248	70,0	1,23	25,7	20,9	44,9	57,9	35,7	6,4	42,1	0,152
					430°						
146	50	35,0	2,20	48,0	21,8	4,66	74,0	25,2	0,8	26,0	0,031
145	50	70,0	2,27	50,0	22,1	4,47	75,5	23,6	0,9	24,5	0,037
148	125	35,0	2,17	48,5	22,4	11,5	59,6	36,9	3,5	40,4	0,087
147	125	70,0	2,20	48,7	22,2	11,5	63,3	33,8	2,9	36,7	0,079
149	249	35,0	2,13	51,7	24,2	21,7	53,6	41,5	4,9	46,4	0,106
150	250	70,0	2,12	47,3	22,3	23,7	51,2	40,9	7,9	48,8	0,162

172 *атм*) не оказывает влияния на глубину изомеризации циклогексана; б) при 340° увеличение парциального давления водорода приводит к весьма резкому уменьшению глубины реакции.

Результаты, полученные при 430° (нулевой порядок по водороду), согласуются с данными Маслянского (см. выше). Эти результаты позволили рассчитать порядок реакции n по циклогексану при 430° по данным табл. 1 (опыты № 145—150). Расчет проводился методом подбора по уравнению*:

$$k = \frac{P_0^{1-n} - P^{1-n}}{(1-n)\,\tau\,(RT)^{1-n}} \left(\frac{моль}{мл}\right)^{1-n} \text{сек}^{-1}, \qquad (1)$$

где P_0 — парциальное давление циклогексана до реакции в *атм*; P — парциальное давление циклогексана после реакции в *атм*; τ — условное вре-

* Вывод уравнения см. [1].

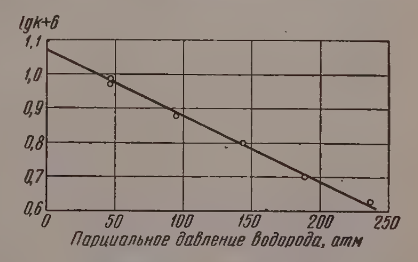
Таблица 2

Влияние парциального давления водорода на глубину изомеризации циклогексана

№ опыта	Парциальное давление в *атм*		Скорость подачи в моль/час		Условное время контакта в сек.	Состав катализата в %					$k \cdot 10^6$ (*моль/мл*)^{0,6} · сек$^{-1}$
	C_6H_{12}	H_2	C_6H_{12}	H_2		C_6H_{12}	$C_5H_9CH_3$ a	C_6H_{14} b	$a+b$	$\frac{b}{a+b}$	
					430°						
157	4,5	60,5	1,84	24,8	11,4	66,0	33,0	1,0	34,0	0,029	110
162	5,3	59,7	2,13	24,1	11,6	66,3	32,6	1,1	33,7	0,033	119
158	4,8	120	1,93	48,8	11,5	66,4	31,6	2,0	33,6	0,058	111
161	5,0	120	2,03	49,2	11,4	66,6	31,4	2,0	33,4	0,060	115
163	10,8	114	2,31	24,4	21,9	60,0	37,4	2,6	40,0	0,063	116
166	10,4	115	2,23	24,5	21,9	59,2	38,4	2,4	40,8	0,059	116
164	10,4	172	2,23	36,8	23,0	59,0	37,6	3,4	41,0	0,083	111
165	10,0	172	2,21	38,1	21,1	60,4	36,1	3,5	39,6	0,088	113
					340°						
168	2,48	47,5	0,139	2,66	95,8	67,7	31,4	0,9	32,3	0,027	9,44
172	2,55	47,5	0,139	2,59	98,2	66,6	32,2	1,2	33,4	0,034	9,70
169	2,42	95,1	0,139	5,46	93,4	74,0	25,0	1,0	26,0	0,037	7,58
170	2,46	143	0,139	8,10	94,9	77,9	21,0	1,1	22,1	0,049	6,28
171	2,46	190	0,137	10,6	96,3	81,9	17,1	1,0	18,1	0,057	5,01
173	2,33	237	0,133	13,7	93,0	85,1	14,2	0,7	14,9	0,045	4,19

мя контакта в сек.; T — температура в °K; $R = 82{,}06\ \frac{атм \cdot мл}{град \cdot моль}$. Порядок реакции по циклогексану оказался равным 0,4. Средняя величина константы скорости реакции в опытах № 145—150 равнялась $132 \cdot 10^{-6}$ (*моль*/*мл*)^{0,6} · сек$^{-1}$; отклонение значений этой константы от ее средней величины лишь в одном опыте (№ 148) превышало 4%.

В последнем столбце табл. 2 приведены контанты скорости реакции при 430°, вычисленные по уравнению (1) при $n = 0{,}4$. Активность катализатора в этой серии опытов была несколько меньшей, чем в опытах № 145—150; значение средней величины константы скорости составляло $114 \cdot 10^{-6}$ (*моль*/*мл*)^{0,6} · сек$^{-1}$. Из изложенного следует, что наблюдавшийся нами рост глубины изомеризации циклогексана с повышением общего давления при 430° был обусловлен увеличением времени контакта, несмотря на повышение парциального давления циклогексана.



Фиг. 2. Зависимость константы скорости изомеризации циклогексана от парциального давления водорода при 340°. Константа выражена в (*моль*/*мл*)^{0,6} · сек$^{-1}$

Для установления порядка реакции по циклогексану при 340° была проведена специальная серия опытов при постоянном парциальном давлении водорода (табл. 3). Расчет по уравнению (1) показал, что при 340° порядок реакции по циклогексану также равен 0,4; отклонения значений констант скорости от средней величины при $n = 0{,}4$ составили $\pm 10\%$. Величины констант скорости приведены в табл. 3.

На основании определения порядка реакции по циклогексану при 340° были рассчитаны значения константы скорости в опытах при различных парциальных давлениях водорода (табл. 2). Из рассмотрения приведенных данных следует, что константа скорости уменьшается по мере увеличения парциального давления водорода. При этом оказалось, что ло-

Таблица 3

Влияние парциального давления циклогексана на глубину его изомеризации при 340°

№ опыта	Парциальное давление в *атм*		Скорость подачи в моль/час		Условное время контакта в сек.	Состав катализата в %					$k \cdot 10^6$ $(моль/мл)^{0,6} \cdot сек^{-1}$
	C_6H_{12}	H_2	C_6H_{12}	H_2		C_6H_{12}	$C_5H_9CH_3$ a	C_6H_{14} b	$a+b$	$\frac{b}{a+b}$	
181	1,20	143	0,134	16,0	48,0	83,5	15,8	0,7	16,5	0,041	6,04
179	2,45	143	0,137	7,97	95,9	77,7	21,1	1,2	22,3	0,054	6,34
170	2,46	143	0,139	8,05	94,9	77,9	21,0	1,1	22,1	0,049	6,28
174	5,02	142	0,139	3,93	194	75,0	23,8	1,2	25,0	0,049	5,37
176	7,11	143	0,132	2,65	290	68,2	29,4	2,4	31,8	0,075	5,78
180	7,33	143	0,133	2,59	296	69,1	28,4	2,5	30,9	0,081	5,59
178	9,82	142	0,139	2,01	379	66,1	30,9	3,0	33,9	0,089	5,77
183	4,96	143	0,274	7,88	97,1	84,7	14,7	0,6	15,3	0,036	6,45

гарифм константы скорости находится в линейной зависимости от парциального давления водорода (фиг. 2):

$$\lg k = -4{,}929 - 0{,}00192 P_{H_2}. \qquad (2)$$

Причины обнаруженного нами уменьшения константы скорости изомеризации циклогексана с увеличением давления водорода явятся предметом дальнейшего исследования.

ВЫВОДЫ

1. Исследована изомеризация циклогексана в метилциклопентан в присутствии сернистого вольфрама в проточной системе под давлением водорода в интервале температур 320—430°.

2. При постоянстве скоростей подачи циклогексана и водорода повышение общего давления от 50 до 250 *атм* при 320 и 340° приводит к уменьшению глубины изомеризации; при 370° выходы продуктов реакции с повышением давления изменяются незначительно, но резко возрастают с давлением при 400 и 430°.

3. В исследованном интервале температур кинетический порядок реакции по циклогексану равен 0,4.

4. Константа скорости реакции при 430° не зависит от парциального давления водорода. Таким образом, наблюдающийся рост глубины изомеризации с повышением общего давления при этой температуре обусловлен увеличением времени контакта.

5. При 340° логарифм константы скорости реакции уменьшается линейно с увеличением парциального давления водорода.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
2.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Маслянский, Ж. общ. химии 13, 540 (1943).
2. F. G. Ciapetta, J. B. Hunter, Industr. and Engng. Chem. 45, 146 (1953).
3. Р. Д. Оболенцев, Физико-химические константы жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, М., 1953.
4. К. А. Павлова, Диссертация, ИОХ АН СССР, М., 1955.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 4

М. Г. ГОНИКБЕРГ и В. М. ЖУЛИН

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЕТРАХЛОРЭТИЛЕНА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

СООБЩЕНИЕ 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 1870 *кг/см²*

В предыдущем сообщении [1] нами совместно с Бутузовым были изложены результаты исследования термических превращений тетрахлорэтилена при давлениях 10—24 тыс. *атм* и 300—350°. В продуктах термических превращений были идентифицированы гексахлорэтан (40—50% от выгруженного продукта) и небольшое количество гексахлорбензола. Образующуюся также в небольшом количестве тяжелую жидкость не удалось идентифицировать; для ее идентификации мы решили поставить опыты с бо́льшими количествами тетрахлорэтилена при более низких давлениях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

а) Предварительные опыты. Опыты проводились в стальной ампуле емкостью ~21 *мл* с вставленной в нее свинцовой палочкой * (фиг. 1). В ампулу наливали тетрахлорэтилен (константы C_2Cl_4 см. в сообщении [1]) и помещали ее в трубчатую электропечь. После установления температуры опыта (300°), контролируемой показаниями термопар внутри и снаружи ампулы (эти показания совпадали в пределах ±2°), ампула выдерживалась определенное время, после чего печь охлаждалась.

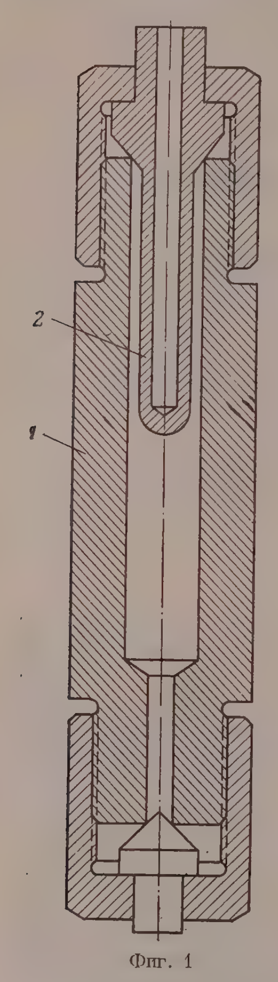
В первом опыте ампула была заполнена почти полностью тетрахлорэтиленом и выдерживалась при 300° в течение 6,5 час. ** Из ампулы была выгружена жидкость темно-коричневого цвета. После отгонки исходного тетрахлорэтилена (~95%) в остатке осталась жидкость в количестве 0,28 *г* (~1% от исходного C_2Cl_4); при отгонке остатков тетрахлорэтилена в вакууме на стенках колбы осело небольшое количество белого кристаллического вещества с т. пл. 183—184° (гексахлорэтана). Результаты этого опыта показали, что в исследованных условиях термические превращения тетрахлорэтилена протекают значительно медленнее, чем при той же температуре и сверхвысоких давлениях (при 10—22 тыс. *атм* и 300° в продуктах реакции было найдено свыше 40% гексахлорэтана [1]). В следующем опыте ампула выдерживалась при 300° в течение 56 час. Выгружена смесь жидкого и твердого вещества в количестве 30,68 *г*. Кристаллы отфильтровывались, после чего из фильтрата при атмосферном давлении было отогнано 5,40 *г* C_2Cl_4 (17,6%). Затем оставшаяся жидкость перегонялась в вакууме (6 *мм*) при 68—73° вместе с белым кристаллическим веществом. Для дальнейшей очистки жидкости от этого твердого вещества (гексахлорэтана) производились многократные вымораживания и перегонки

---

* Для создания условий, аналогичных опытам при сверхвысоких давлениях, впоследствии было установлено, что наличие свинца не влияет на скорость реакции.

** Измерение давления в ампуле в специально поставленном опыте с присоединенным к ней манометром, залитым тетрахлорэтиленом, дало величину ~ 900—1000 *атм*. В действительности в опытах без манометра давление было несколько выше.

в вакууме. Очищенная жидкость оказалась гексахлорбутадиеном, что видно по следующим константам: т. кип. 80° (8,5 *мм*); 213° (760 *мм*); n_D^{20} 1,5552; d_4^{20} 1,6813. По литературным данным [2]: т. кип. 215° (760 *мм*); n_D^{20} 1,5542; d_4^{20}1,6820; [3]: т. кип. 213° (755 *мм*); 123° (50 *мм*); 101° (20 *мм*); n_D^{20}1,5558; d_4^{20}1,6804



Фиг. 1

Найдено %: C 18,16; 18,15; Cl 82,02; 81,83
C_4Cl_6. Вычислено %: C 18,42; Cl 81,58

Белое кристаллическое вещество после возгонки в вакууме было идентифицировано как гексахлорэтан (т. пл. 185—186°). Всего в этом опыте было выделено 8,58 *г* C_2Cl_6 (28,0%) и 8,52 *г* C_4Cl_6 (27,8%). Значительные потери обусловлены многостадийностью применявшейся методики очистки гексахлорбутадиена.

б) Исследование влияния степени заполнения ампул и продолжительности опыта на скорость реакции. В табл. 1 приведены результаты опытов в стальной ампуле № 1 емкостью ~21 *мл* при 350°. После выгрузки продукта реакции отгоняли исходный тетрахлорэтилен из колбы Кляйзена вначале при атмосферном давлении и затем в вакууме при 70—100 *мм*. Отогнанный тетрахлорэтилен затем разгонялся из колбы Фаворского для выделения содержащегося в нем в небольшом количестве гексахлорэтана. Остаток в колбе Кляйзена разгонялся в вакууме (15—35 *мм*). При этом отгонялась смесь гексахлорэтана и гексахлорбутадиена; остаток представлял собой темное смолистое вещество. Гексахлорэтан отделялся от гексахлорбутадиена вымораживанием при —15—18° (обычно до достижения n_D^{20} гексахлорбутадиена 1,5520).

Из данных табл. 1 можно сделать следующие выводы: 1) с увеличением степени заполнения ампулы тетрахлорэтиленом, а следовательно с увеличением давления, скорость термических превращений C_2Cl_4 весьма значительно увеличивается. Величину давления в этих опытах мы не определяли; зависимость скорости реакции от давления была нами установлена в специальных опытах (см. ниже); 2) с увеличениеим продолжительности опыта при постоянной температуре в продуктах реакции возрастает отношение гексахлорэтан : гексахлорбутадиен. При малой продолжительности опытов (2—3 часа), как и в опыте при 300° (τ = 56 час.), отношение это является приблизительно эквимолекулярным.

Второй из перечисленных выводов привел нас к предположению, что в процессе реакции образующийся гексахлорбутадиен сам претерпевает термические превращения с образованием гексахлорэтана. Согласно литературным данным [2,3], гексахлорбутадиен, как и тетрахлорэтилен, является веществом со сравнительно низкой реакционной способностью; он не реагирует с малеиновым ангидридом, хиноном и другими веществами, склонными к диеновому синтезу. В условиях проточной системы при 500° [3] гексахлорбутадиен термически устойчив; он не полимеризуется при давлениях до 100 *атм* [2].

Нами был проведен опыт для выяснения термической устойчивости

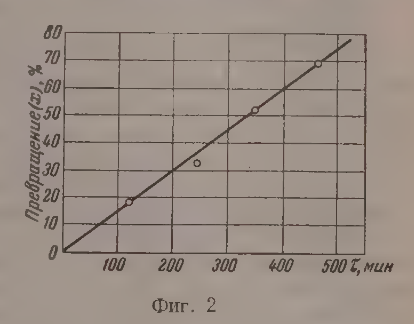
Таблица 1

Термические превращения тетрахлорэтилена при 350° в ампуле № 1

№ опыта	Время в час.	Загружено C_2Cl_4 в г	Выгружено в г	Продукты реакции (в % к выгружен.)					$\frac{C_2Cl_6}{C_4Cl_6}$
				C_2Cl_4	C_2Cl_6	C_4Cl_6	смолистый остаток	всего	
1	2	30,60	29,82	61,0	11,5	11,0	2,5	86,0	1,05
2	3	30,65	29,44	44,0	19,8	17,3	2,6	83,7	1,14
3	6	29,90	27,33	20,6	35,6	22,6	6,5	85,3	1,57
4	6	22,49	21,22	84,8					
5	6	14,99	14,43	92,2					
6	6	7,49	6,90	95,0*					

* В том числе потери при отгонке C_2Cl_4 в количестве 0,33 *г* (4,8%).

гексахлорбутадиена под давлением в маленькой стальной ампуле при 350° в течение 6 час. Для опыта был взят очищенный вакуумной перегонкой гексахлорбутадиен [n_D^{20} 1,5550; т. кип. 80° (8,5 *мм*)] в количестве 5,18 *г*. Из ампулы после охлаждения выгружен твердый темный продукт, из которого удалось выделить 22,4% гексахлорэтана; углистый остаток ближе не исследовался. Этот опыт подтвердил наше предположение о причинах роста соотношения гексахлорэтан : гексахлорбутадиен при увеличении продолжительности опыта.



Фиг. 2

Представлялось целесообразным проведение серии опытов для установления кинетического порядка изучаемого процесса. Эти опыты проводились в стальной ампуле № 2 (емкостью ~31 *мл*) при 350° с постоянной величиной загрузки тетрахлорэтилена (44,00 *г*). Ампула помещалась в трубчатую электропечь, заранее нагретую до температуры опыта, и вынималась из печи по истечении нужного времени. Начало опыта определялось по достижении ампулой заданной температуры. Из продуктов реакции в вакууме (70—80 *мм*) отгонялся из колбы Фаворского исходный тетрахлорэтилен. Глухими опытами была установлена величина потерь при вакуумной перегонке тетрахлорэтилена. Эта величина оказалась близкой к наблюдаемой при отгонке тетрахлорэтилена из продуктов реакции; на этом основании мы прибавляли ее к количеству отогнанного тетрахлорэтилена. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Термические превращения тетрахлорэтилена при 350° в ампуле № 2 (загрузка C_2Cl_4 44,0 *г*)

№ опыта	Время τ в мин.	Прореагировало C_2Cl_4 (% к исходному)
7	120	18,0
8	240	32,8
9	345	52,3
10	460	69,5

Данные табл. 2 нанесены на график «*x*, τ» (фиг. 2). Из рассмотрения графика следует, что термические превращения тетрахлорэтилена в исследованных условиях (350°, 1000—1100 *атм*) протекают как реакция нулевого порядка.

Нами были также проведены два опыта в ампуле № 1 для выяснения вопроса о влиянии величины поверхности стенок ампулы на скорость изучаемого процесса. В одном из опытов в ампулу было помещено 12,38 *г* (1,6 *мл*) тонкой стружки из той же стали (40 Х). Оценка величины поверхности

стружки показала, что она вдвое больше внутренней поверхности стенок ампулы. Второй опыт был проведен без стружки. При загрузке тетрахлорэтилена в обе ампулы был учтен объем стружки, и заполнение было одинаковым (87%). Степень термического превращения тетрахлорэтилена в обоих опытах (350°, τ 5 час.) оказалась практически одинаковой (в опыте со стружкой — 55%, в опыте без стружки — 56,5%).

в) **Исследование влияния давления на скорость и состав продуктов реакции.** При опытах в ампулах не представлялось возможным

Таблица 3

Термические превращения тетрахлорэтилена в реакторе при 350° (серия I)

№ опыта	Время в час.	Давление p в *кг/см²*	Выгружено в *г*	Продукты реакции (в % к выгруж.)				
				C_2Cl_4	C_2Cl_6	C_4Cl_6	смолист. остаток	всего
11	5	~50	84,7	~100				
12	5	440—330	178,5	84,5	5,4	5,6	1,0	96,5
13	5	1260—950	189,0	59,0	17,7	16,1	2,3	96,1
14	2	1770—1870	170,0**	58,0	19,5	16,0	1,7	95,2
15	5	1690—1630 *	77,7	78,0	7,7	8,4	1,6	96,0

* Опыт проведен под давлением азота.
** Уменьшение количества выгруженного вещества по сравнению с опытами № 12 и 13 объясняется потерями при выгрузке.

точно оценить величину создаваемого в них давления. Поэтому нами была проведена серия опытов с тетрахлорэтиленом в стальном реакторе, снабженном «гидравлическим затвором», карманом для термопары и манометром на 4000 *кг/см²*. Емкость реактора с манометром составляла ~125 *мл*. В реактор накачивался тетрахлорэтилен (за исключением опытов № 11 и 15, в которых в реактор наливали определенное количество —86 *г* — C_2Cl_4). Затем реактор нагревали до 350°, причем в процессе нагревания регулировали давление путем выпускания через специальный вентиль излишнего количества тетрахлорэтилена. В течение опыта давление вначале оставалось постоянным, а затем начинало снижаться; в опыте при 1800 *атм* вначале наблюдалось даже повышение давления. После охлаждения продукты разделялись, как указано выше. Опыт № 15 был проведен под давлением азота, причем начальное давление при комнатной температуре составляло 600 *атм*. Результаты опытов приведены в табл. 3.

Рассмотрение данных табл. 3 позволяет сделать следующие выводы: скорость термических превращений тетрахлорэтилена резко увеличивается с повышением давления C_2Cl_4. Считая изучаемый процесс формально реакцией нулевого порядка (см. табл. 2), можно найти значения констант скорости при различных давлениях:

Среднее давление C_2Cl_4 в *кг/см²*	~50	380	1100	1820
k_0 (степень превращения в час в %)	~ 0	3,1	8,2	21,0

В продуктах реакции при низких давлениях соотношение $C_2Cl_6 : C_4Cl_6$ близко к эквимолекулярному. С повышением давления это соотношение возрастает:

Среднее давление C_2Cl_4 в *кг/см²*	380	1100	1820
$C_2Cl_6 : C_4Cl_6$ (в молях)	1,06	1,21	1,34

Термические превращения тетрахлорэтилена несколько ускоряются давлением азота (ср. опыты № 11 и 15), что объясняется повышением коэффициента сжимаемости (см. стр. 624).

В табл. 4 приведены результаты аналогичной серии опытов (серии II) в другом реакторе.

Опыты серии II приводят к тем же выводам, что и опыты серии I (см. табл. 3). Несколько бо́льшая величина констант k_0 по сравнению с опыта-

ми серии I связана, по-видимому, с небольшим различием температурного поля в применявшихся реакторах.

Ввиду отсутствия в литературе данных о критических параметрах тетрахлорэтилена, необходимых нам для последующих расчетов, мы провели приближенное определение критических температуры и плотности C_2Cl_4 методом «исчезающего мениска» в ГИАП МХП СССР*. Критическая температура тетрахлорэтилена оказалась равной 338±2°; критическая плотность 0,5—0,6 *г/см*³. Это значение $d_{кр}$ находится в удовлетворительном соответствии с имеющимися данными [4] о критической плотности галоидопроизводных углеводородов. Считая для критической температуры и критического давления $z = pv/RT = 0{,}265$ (см. [5]), находим $p_{кр} = 40—48$ *атм* (в среднем 44 *атм*).

Таблица 4

Термические превращения тетрахлорэтилена в реакторе при 350° (серия II)

№ опыта	Время τ в час	Давление *p* в *кг/см²*	Выгружено в *г*	Продукты реакции (% к выгруж.)				k_0, % превр./час
				C_2Cl_4	C_4Cl_6	C_2Cl_6+ +смол. ост.	всего	
16	5	610—460	158,1	68,5	13,1	15,4	97,0	6,3
17	5	950—680	176,0	54,5	17,0	23,6	95,1	9,1
18	5	1200—850	167,0	47,5	20,0	27,9	95,4	10,5
19	2,5	1450—1470	200,2	45,0	21,6	29,4	96,0	22,0

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Основными кинетическими закономерностями термического распада тетрахлорэтилена под давлением в изученных нами условиях являются значительное ускорение этого процесса с повышением давления и нулевой порядок реакции на значительном участке кинетической кривой. Следует отметить, что те же закономерности характеризуют и реакции полимеризации некоторых ненасыщенных соединений; в частности они обнаружены при исследованиях полимеризации стирола под давлением, выполненных Кобеко, Кувшинским и Семеновой [6], Джиллхэмом [7], Мерреттом и Норришем [8]. Обычно нулевой порядок реакции при полимеризации объясняют уменьшением вероятности сбрыва цепей в процессе полимеризации вследствие увеличения вязкости [9]; однако вопрос этот не может считаться достаточно выясненным.

Попытка теоретической трактовки ускорения высоким давлением реакций полимеризации, протекающих до значительных степеней превращения по нулевому порядку, была сделана одним из нас совместно с Верещагиным [10] на примере термической полимеризации стирола. В этой работе для константы нулевого порядка было принято выражение

$$k_0 \sim k_1 \frac{k_2}{k_3}, \tag{1}$$

где k_1 и k_2 — константы скорости реакций инициирования и роста цепи; k_3 — константа скорости реакции сбрыва в объеме; эти три константы характеризуют бимолекулярные реакции взаимодействия двух молекул (k_1), молекулы и радикала (k_2) и двух радикалов (k_3). В цитируемой работе [10] далее проведены на основе применения метода переходного состояния

* Определение было приближенным вследствие некоторого (хотя и незначительного) термического разложения C_2Cl_4 в этих условиях.

Пользуемся случаем искренне поблагодарить И. Р. Кричевского за предоставленную возможность определения $T_{кр}$ и $d_{кр}$ тетрахлорэтилена и Н. Е. Хазанову за ценные указания и помощь при проведении определений.

расчеты изменения константы скорости k_0 при повышении давления до 4000 *атм*; результаты расчета удовлетворительно совпали с экспериментальными данными. В настоящей работе мы также попытаемся приближенно рассчитать изменение константы скорости термического распада тетрахлорэтилена с повышением давления.

а) О механизме термического распада тетрахлорэтилена. Оценка различных возможных радикальных схем механизма термических превращений тетрахлорэтилена приводит к выводу, что наблюдаемые кинетические закономерности, по всей вероятности, обусловлены цепным характером процесса. Рассмотрим вопрос о первой стадии реакции — зарождении цепей, связанном с первичным актом термического распада тетрахлорэтилена. Эта реакция, очевидно, может протекать по одному из двух уравнений:

$$C_2Cl_4 \rightarrow \dot{C}_2Cl_3 + \dot{C}l; \quad (I)$$

$$2C_2Cl_4 \rightarrow \dot{C}_2Cl_3 + \dot{C}_2Cl_5 \quad (II)$$

Скорость реакций (I) и (II) определяется уравнениями [11]:

$$\omega_I \approx 10^{13} \cdot e^{-E_1/RT} c; \quad (2)$$

$$\omega_{II} \approx 10^{-10} \cdot e^{-E_2/RT} c^2, \quad (3)$$

где c — число молекул в 1 *мл*.

При давлении C_2Cl_4, равном 1000 *атм* и 350° $c \approx 5 \cdot 10^{21}$

$$\omega_{II} \approx 5 \cdot 10^{11} \cdot e^{-E_2/RT} c;$$

$$\frac{\omega_I}{\omega_{II}} \approx 20 e^{-(E_1-E_2)/RT}. \quad (4)$$

Оценим приближенно значение E_1, равное величине энергии связи C — Cl в C_2Cl_4. В литературе имеются данные [12] об энергии связи C — Cl в CCl_4 (68,4 *ккал*); замена атомов хлора на водород в CCl_4 приводит к увеличению E_{C-Cl}. Известно далее [13], что E_{C-Cl} близко по своей величине в CH_3Cl и C_2H_5Cl и несколько больше в соединении $CH_2 = CHCl$. Отсюда можно заключить, что E_{C-Cl} в тетрахлорэтилене также близко к 70 *ккал*. Энергия активации реакции (II), по-видимому, значительно меньше. В качестве примера сопоставим энергию активации реакции $C_2H_4 + C_2H_6 \rightarrow \rightarrow 2\dot{C}_2H_5$ (60 *ккал*) [13] с энергиями разрыва связей C_2H_5 — H (98 *ккал*) и C_2H_3 — H (104 *ккал*?) [14]. В этом случае различие в энергиях активации мономолекулярной и бимолекулярной реакций достигает ~40 *ккал*. Если допустить, что $E_1 - E_2 \approx 15$—20 *ккал*, то реакция (II) становится более энергетически выгодной даже с учетом возможной малой величины стерического фактора.

Перейдем теперь к вопросу о реакциях развития цепей. Получение в наших опытах в качестве основных продуктов гексахлорбутадиена и гексахлорэтана свидетельствует об участии в развитии цепей радикалов $\dot{C}_2Cl_3$ и C_2Cl_5, образующихся в результате реакции (II). Это участие можно представить следующим образом:

$$\dot{C}_2Cl_3 + C_2Cl_4 \rightarrow CCl_2 = CCl - CCl_2 - \dot{C}Cl_2. \quad (III)$$

$$CCl_2 = CCl - CCl_2 - \dot{C}Cl_2 + C_2Cl_4 \rightarrow C_4Cl_6 + \dot{C}_2Cl_5. \quad (IV)$$

$$\dot{C}_2Cl_5 + C_2Cl_4 \rightarrow C_2Cl_6 + \dot{C}_2Cl_3. \quad (V)$$

Однако такая схема реакции, по-видимому, должна быть дополнена реакциями разветвления цепей или иными реакциями, приводящими к протеканию суммарного процесса формально по нулевому порядку*.

* Такое разветвление могло бы осуществляться, в частности, путем образования бирадикалов $\ddot{C}_2Cl_2$. Действительно, в продуктах опытов при сверхвысоких давлениях [1] нами был идентифицирован гексахлорбензол, наличие которого может быть объяснено образованием таких бирадикалов. Небольшие количества C_6Cl_6 были нами выделены и при опытах под давлением ~1000 *атм*.

Реакциями обрыва цепей, очевидно, являются процессы:

$$2\dot{C}_2Cl_3 \rightarrow C_4Cl_6. \qquad (VI)$$

$$2\dot{C}_2Cl_5 \rightarrow C_2Cl_6 + C_2Cl_4. \qquad (VII)$$

Продуктов взаимодействия $\dot{C}_2Cl_3$ и $\dot{C}_2Cl_5$ (октахлорбутена), а также рекомбинации радикалов $\dot{C}_2Cl_5$ (декахлорбутана) нами не было обнаружено. Известно [15], что октахлорбутен при 220—250° гладко распадается на две молекулы тетрахлорэтилена, а декахлорбутан выше 200° быстро распадается на тетрахлорэтилен и гексахлорэтан.

Таким образом, на основании проведенного рассмотрения реакций зарождения, развития и обрыва цепей при термических превращениях тетрахлорэтилена можно с достаточной уверенностью заключить, что эти реакции являются бимолекулярными и, следовательно, должны ускоряться давлением.

б) О влиянии давления на скорость процесса. Примем для термического превращения тетрахлорэтилена на основе аналогии его кинетики с кинетикой полимеризации стирола [10] следующее выражение для константы скорости k_0 суммарного процесса:

$$k_0 \sim k_1 \frac{k_2}{k_3}, \qquad (4)$$

где k_1, k_2 и k_3 — константы скорости бимолекулярных реакций зарождения, развития и обрыва цепей. Будем считать далее, как это сделано в цитируемой работе [10], что константы скорости всех этих реакций и, в частности, реакций развития и обрыва цепей в одинаковой степени изменяются с давлением, т. е. что

$$\left(\frac{\partial k_0^{\Gamma}}{\partial p}\right)_T \approx \left(\frac{\partial k_1^{\Gamma}}{\partial p}\right)_T. \qquad (5)$$

Таким образом, мы принимаем, исходя из представлений о переходном состоянии [16], приближенное равенство изменений объема при образовании активированного комплекса в реакциях (III) — (VII).

Напишем основное уравнение теории переходного состояния для константы скорости реакции:

$$k = \varkappa \frac{kT}{h} K_c^{\neq}, \qquad (6)$$

здесь k и h — константы Больцмана и Планка; $K_c^{\neq}$ — константа равновесия активированных комплексов с молекулами исходных веществ ; $\varkappa$ — трансмиссионный коэффициент.

Ранее одним из нас [16], на основании применения уравнения (6) к бимолекулярной реакции в идеальной смеси двух реальных газов *1* и *2*, было выведено уравнение для изменения константы скорости этой реакции с давлением:

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{\partial \ln (pv)}{\partial p}\right]_T - \left(\frac{\partial \ln K_\gamma^{\neq}}{\partial p}\right)_T, \qquad (7)$$

здесь

$$K_\gamma^{\neq} = \frac{\gamma^{\neq}}{\gamma_1\gamma_2},$$

где γ — коэффициент летучести, а индекс $\neq$ относится к активированному комплексу. При этом было высказано предположение о возможности пренебрежения вторым членом правой части уравнения (7), так как отклонения объемов компонентов смеси и активированного комплекса от идеальных должны в известной мере взаимно погашаться.

Следовательно,

$$\left[\frac{\partial \ln (pv)}{\partial p}\right]_T \simeq \left(\frac{\partial \ln k}{\partial p}\right)_T \quad (8); \qquad \frac{p_2v_2}{p_1v_1} \simeq \frac{k_{(p_2)}}{k_{(p_1)}} \qquad (9)$$

или

$$\frac{z_2}{z_1} \simeq \frac{k_{(p_2)}}{k_{(p_1)}} \qquad (10)$$

где z — коэффициент сжимаемости, равный pv/RT.

В табл. 5 приведены результаты расчета отношений коэффициентов сжимаемости при различных давлениях и найденные из опыта отношения соответствующих констант скорости термической реакции тетрахлорэтилена. Для нахождения коэффициентов сжимаемости мы пользовались графиком зависимости z от приведенных температуры и давления [5]. Расчет проводили для чистого тетрахлорэтилена. Следует отметить, что при исследованных температурах и давлениях плотность тетрахлорэтилена изменяется незначительно: повышение давления с 380 до 1100 *кг/см²* приводит к увеличению плотности всего на 12%. Поэтому изменением концентрации C_2Cl_4 с повышением давления можно пренебречь.

Таблица 5

Изменение коэффициента сжимаемости и константы скорости термических превращений C_2Cl_4 с давлением при 350°

Серия опытов	Давление p в *кг/см²* (среднее)	$z_{(p)} : z_{(p_1)}$	$k_0(p) : k_0(p_1)$	Примечание
I	1100	2,6	2,6	$p_1=380$ *кг/см²*
	1820	4,3*	6,8	$z_{(p_1)}=1,05$
II	815	1,5	1,4	$p_1=530$ *кг/см²*
	1025	1,8	1,7	$z_{(p_1)}=1,40$

* Значение величины z получено экстраполяцией, так как график [5] доведен лишь до приведенного давления $\pi=30$, что в случае тетрахлорэтилена соответствует 1320 *атм*.

Полученное совпадение расчетных и экспериментальных данных лучше, чем этого можно было ожидать, учитывая сделанные допущения и приближения при расчете.

В работе принимали участие конструктор А. А. Опекунов и механики В. А. Кузнецов и М. Д. Пушкинский.

ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование термических превращений тетрахлорэтилена при 300—350° и давлениях до 1870 *кг/см²*. Основными продуктами процесса в этих условиях являются гексахлорбутадиен и гексахлорэтан.

2. Исследование показало, что на значительном участке кинетической кривой скорость процесса подчиняется уравнению реакции нулевого порядка и значительно возрастает при повышении давления.

3. Сделан вывод о цепном механизме термических превращений тетрахлорэтилена при высоких давлениях и проанализированы отдельные стадии этого процесса.

4. Проведен приближенный расчет влияния давления на константу скорости термического превращения тетрахлорэтилена на основе применения метода переходного состояния к реакциям в газовой фазе при высоких давлениях. Результаты расчета удовлетворительно совпали с данными эксперимента.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Гоникберг, В. М. Жулин и В. П. Бутузов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 730.
2. O. Fruhwirth, Ber. 74, 1700 (1941).
3. J. A. Krynitzky, H. W. Carhart, J. Amer. Chem. Soc. 71, 816 (1949).
4. K. A. Kobe, R. E. Lynn, Chem. Rev. 52, 117 (1953).
5. М. X. Карапетьянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, М., 1953, стр. 169.
6. П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинский и А. С. Семенова, Ж. физ. химии 24, 345 (1950).
7. R. C. Gillham, Trans. Faraday Soc. 46, 497 (1950).
8. F. M. Merrett, R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc. (L.) **A206**, 309 (1951).
9. А. Н. Праведников, Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 322.
10. М. Г. Гоникберг и Л. Ф. Верещагин, Ж. физ. химии 26, 407 (1952).
11. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1954, стр. 11.
12. Н. Н. Семенов, там же, стр. 27.
13. Н. Н. Семенов, там же, стр. 241.
14. M. Szwarc, Chem. Rev. 47, 75 (1950).
15. A. Roedig, Liebigs Ann. Chem. 574, 122 (1951).
16. М. Г. Гоникберг, Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях, Изд. АН СССР, М., 1953.

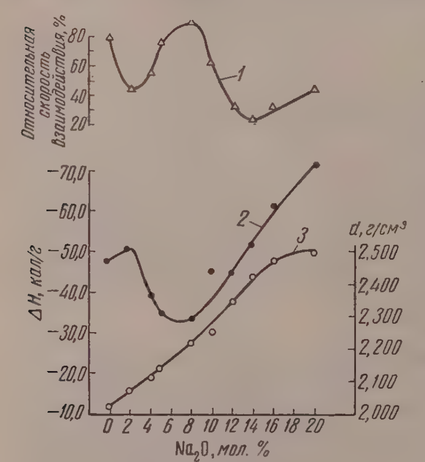
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959, № 4

С. П. ЖДАНОВ и *Е. В. КОРОМАЛЬДИ*

О СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЯХ НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ В СВЯЗИ С ИХ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ

СООБЩЕНИЕ 1. ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ НЕКОТОРЫХ МАЛОЩЕЛОЧНЫХ НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ И СТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ ИХ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Вопрос о структурных особенностях натриевоборосиликатных стекол и структурных превращениях в них возник в связи с необходимостью объяснения своеобразного изменения некоторых свойств этих стекол в зависимости от состава и условий термической обработки [1]. Одним из таких свойств является химическая устойчивость по отношению к растворам кислот. Химическая устойчивость натриевоборосиликатных стекол в значительно большей степени, чем это наблюдается у многокомпонентных силикатных стекол, зависит от изменения состава и условий термической обработки. Одной из интересных особенностей этих стекол, обнаруженной еще Тернером [2] и подробно исследованной Молчановой [3—5], является отсутствие простой зависимости скорости выщелачивания от содержания щелочного окисла в стекле.



Фиг. 1. Изменение скорости выщелачивания (*1*), теплоты реакции с HCl (*2*) и плотности (*3*) натриевоборосиликатных стекол в зависимости от содержания Na_2O (по данным Пафомовой)

По данным Молчановой [3], на тройной диаграмме составов системы $Na_2O — B_2O_3 — SiO_2$ может быть выделена область, соответствующая наименее устойчивым по отношению к действию воды и растворов кислот стеклам. Линия минимума химической устойчивости пересекает эту область по составам, отвечающим 4—8% Na_2O*. В области составов, содержащих 1—2 и 10—14% Na_2O (при содержании SiO_2 55—70%), проходят линии максимума химической устойчивости.

В результате термической обработки натриевоборосиликатных стекол, содержащих менее 10—12% Na_2O, по данным Молчановой и Серебряковой [4], скорость их выщелачивания в HCl сначала возрастает при увеличении температуры обработки и закалки (до 500—550°), а затем падает по мере дальнейшего увеличения температуры нагревания. Кривые с максимумом, отвечающим температурам нагревания 500— 550°, получены и для скорости взаимодействия этих стекол с KOH и HF. Аналогичные результаты получены Пафомовой, исследовавшей теплоты реакции натриевобо-

* Проценты здесь и далее — молекулярные.

росиликатных стекол, содержащих 60% SiO_2 с соляной кислотой [5, 6]. По данным Пафомовой, минимальную скорость реакции с HCl дают стекла, содержащие 2 и 14% Na_2O, максимальные скорости наблюдаются у стекол, содержащих 6—8% щелочи. Стекла, содержащие 14% Na_2O и более, не обнаруживают зависимости теплоты, выделяющейся за первые 2 мин. взаимодействия стекла с HCl, от условий предварительной термической обработки. Зависимость полной теплоты реакции стекол с HCl от состава характеризуется наличием резко выраженного минимума, отвечающего содержанию 6—8% Na_2O (фиг. 1). Наличие экстремумов на кривых зависимости химической устойчивости натриевоборосиликатных стекол от состава и температуры тепловой обработки в работах [3—6] объясняется химическими превращениями, протекающими в этих стеклах.

Нами были выполнены исследования структуры пористых продуктов, получающихся в результате обработки соляной кислотой малощелочных натриевоборосиликатных стекол; параллельно определялась на этих же образцах скорость перехода в раствор компонентов стекла в результате избирательной его растворимости. Полученные результаты позволили вскрыть существование зависимости между химической устойчивостью этих стекол и структурой продуктов выщелачивания и объяснить на первый взгляд кажущуюся весьма сложной и многообразной зависимость химической устойчивости натриевоборосиликатных стекол от их состава и тепловой обработки.

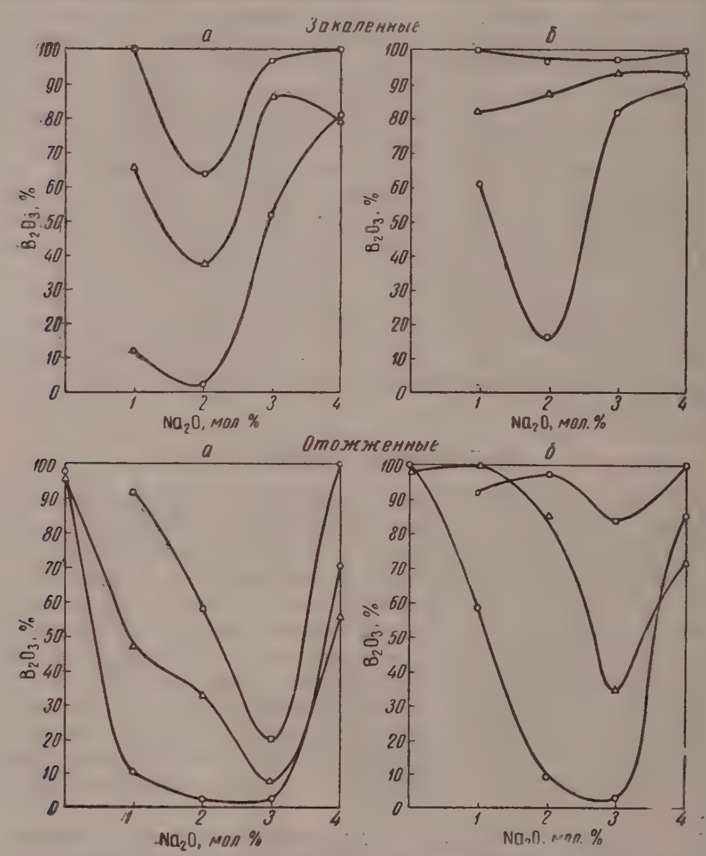
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Влияние на химическую устойчивость малощелочных стекол изменения состава и условий термической обработки. Как можно было заключить из ранее полученных предварительных данных [7, 8], устойчивость малощелочных натриевоборосиликатных стекол, содержащих до 4% Na_2O, по отношению к кислотам должна быть еще более чувствительной к изменению состава и условий термической обработки, чем это имеет место в случае стекол с бóльшим содержанием щелочного окисла. Эти же стекла после обработки их кислотами дают пористые продукты, структура которых в большей степени, чем это наблюдается для многощелочных стекол, зависит от малых изменений содержания Na_2O в стекле и его термической истории. Именно в связи с этими обстоятельствами малощелочные стекла представлялись нам наиболее интересными объектами для исследования.

Исследования были выполнены на трех сериях стекол, отвечающих постоянному содержанию SiO_2, равному 60, 65 и 70% при изменении содержания Na_2O за счет B_2O_3 от 0 до 4%. В целях выяснения влияния термической обработки на химическую устойчивость малощелочных стекол исследуемые образцы подвергались предварительной обработке по двум режимам. Одна часть стекол закалялась от высоких температур, что достигалось быстрым выливанием расплавленного стекла в металлическую форму. Эти образцы не проходили никакой дополнительной термообработки. Другая часть стекол дополнительно выдерживалась в течение 10 час. при температуре 550° и затем медленно охлаждалась в печи. В отличие от закаленных стекол эти образцы названы отожженными*. Выбор этих условий термообработки был продиктован стремлением получить и сопоставить стекла, обладающие минимальной и максимальной химической устойчивостью [4]. В качестве действующего реагента была выбрана 3*N* HCl, широко применявшаяся для выщелачивания в ранее выполненных работах [3—8]. Обработка стекол кислотой производилась при 50°. Стекла брались

* Выдерживание стекол при 550° приводило к появлению опалесценции, интенсивность которой была тем большей, чем больше Na_2O содержалось в стекле. Бесщелочные стекла не обнаруживали появления опалесценции при термообработке.

в виде порошка с крупностью зерна 100—140 μ. Как известно, при обработке натриевоборосиликатных стекол соляной кислотой имеет место избирательная растворимость стекла. В раствор переходят практически только B_2O_3 и Na_2O, а SiO_2 остается в виде пористого нерастворимого остатка. В вытяжке обнаруживаются лишь незначительные количества SiO_2 [1]. Учитывая это обстоятельство, мы оценивали скорость реакции стекла с кисло-



Фиг. 2. Влияние состава стекол и его термической истории на количество B_2O_3, переходящее в раствор при обработке HCl (*а* — за первый час взаимодействия с HCl; *б* — через 5 суток): □ — 60% SiO_2; Δ — 65% SiO_2; ○—70% SiO_2

той по количествам B_2O_3 и Na_2O, переходящим в раствор за определенные промежутки времени. Перемешивание осуществлялось периодически через каждые 5—10 мин. в течение первого часа взаимодействия; после этого срока раствор с порошком стекла перемешивался реже. Пробы для анализа отбирались спустя 15, 30 и 60 мин. после начала опыта. Общее количество B_2O_3 и Na_2O, способное перейти в раствор, определялось по результатам анализа вытяжки спустя 5 суток после начала реакции. Практически, как это было установлено ранее, реакция заканчивается в большинстве случаев значительно скорее.

Борный ангидрид в отобранных пробах определялся колориметрически по методу, предложенному Казариновой — Окниной [9], а Na_2O — по колориметрическому методу Крупкина, разработанному для стекол [10]. Результаты определений B_2O_3 в параллельных пробах для одного и того же стекла отличались от среднего, как правило, не более чем на 5—10%, и

Таблица 1

Количества B_2O_3 и Na_2O, переходящие из стекла в раствор в результате обработки 3 *N* HCl при 50°

(в процентах от содержания B_2O_3 и Na_2O в стекле)

Закаленные стекла

Состав* стекла	B_2O_3				Na_2O			
	Продолжительность обработки				Продолжительность обработки			
	15 мин.	30 мин.	60 мин.	5 суток	15 мин.	30 мин.	60 мин.	5 суток
60—39	95	—	100	100	71	—	100	100
60—38	43	—	64	97	42	—	81	100
60—37	79	—	97	97	84	—	85	100
60—36	100	—	100	100	83	—	88	100
65—34	43	54	65	82	—	—	100	100
65—33	26	32	37	87	—	—	60	100
65—32	65	70	86	93	94	94	94	94
65—31	67	70	79	93	—	81	83	92
70—29	—	6,5	12	61	—	47	68	91
70—28	—	1,6	1,9	16	—	7,0	7,0	27
70—27	—	33	52	82	—	—	54	57
70—26	—	49	80	89	—	56	83	88

* В обозначениях составов первое число отвечает содержанию кремнезема, второе — содержанию борного ангидрида, остальное составляет Na_2O (в молекулярных процентах).

Таблица 2

Количества B_2O_3 и Na_2O, переходящие из стекла в раствор в результате обработки 3 *N* HCl при 50°

(в процентах от содержания B_2O_3 и Na_2O в стекле)

Отожженные стекла

Состав стекла	B_2O_3				Na_2O			
	Продолжительность обработки				Продолжительность обработки			
	15 мин.	30 мин.	60 мин.	5 суток	15 мин.	30 мин.	50 мин.	5 суток
60—39	75	—	91	92	93	—	96	100
60—38	29	—	57	96	34	—	38	100
60—37	10	—	19	83	7,8	—	21	89
60—36	100	—	100	100	79	—	88	100
65—35 *	—	—	96	98	—	—	—	—
65—34	25	46	46	99	—	—	84	100
65—33	17	21	31	85	—	—	41	99
65—32	3,5	3,4	7,0	33	5	7,8	10	42
65—31	47	52	55	71	77	80	83	87
70—30 **	—	—	98	100	—	—	—	—
70—29	—	6	9	58	—	1,8	—	89
70—28	—	1,2	1,3	8,5	—	—	—	13
70—27	—	1,3	1,9	1,9	—	9	—	12
70—26	—	64	69	84	—	54	87	93

* Состав по анализу 67—33.

** Состав по анализу 72—28.

только в отдельных случаях расхождения составляли 15—20%. Параллельные определения Na_2O давали отклонения в пределах до 10%.

Полученные результаты представлены в табл. 1 и 2 и частично на фиг. 2.

2. Исследование структуры пористых продуктов выщелачивания малощелочных стекол адсорбционным методом. Применение адсорбционного метода для исследования структуры пористых стекол дает возможность оценить размеры пор, их объем и поверхность на основании анализа изотермы адсорбции-десорбции. Ранее полученные предварительные данные указывали на то, что пористые продукты, получающиеся из малощелочных боросиликатных стекол, в некоторых случаях могут обладать весьма тонкопористой структурой с порами, доступными лишь для молекул малых размеров [8]. Это обстоятельство послужило основанием для выбора воды в качестве адсорбируемого вещества. Образцы пористых стекол представляли собой продукты, полученные непосредственно в опытах по исследованию химической устойчивости, результаты которых были приведены выше. Были исследованы пористые стекла, полученные из закаленных от высоких температур и отожженных исходных стекол. Откачка образцов производилась при комнатной температуре. На фиг. 3 приведены изотермы адсорбции паров воды, относящиеся к закаленным стеклам, а на фиг. 4 — соответствующие изотермы, полученные на отожженных стеклах.

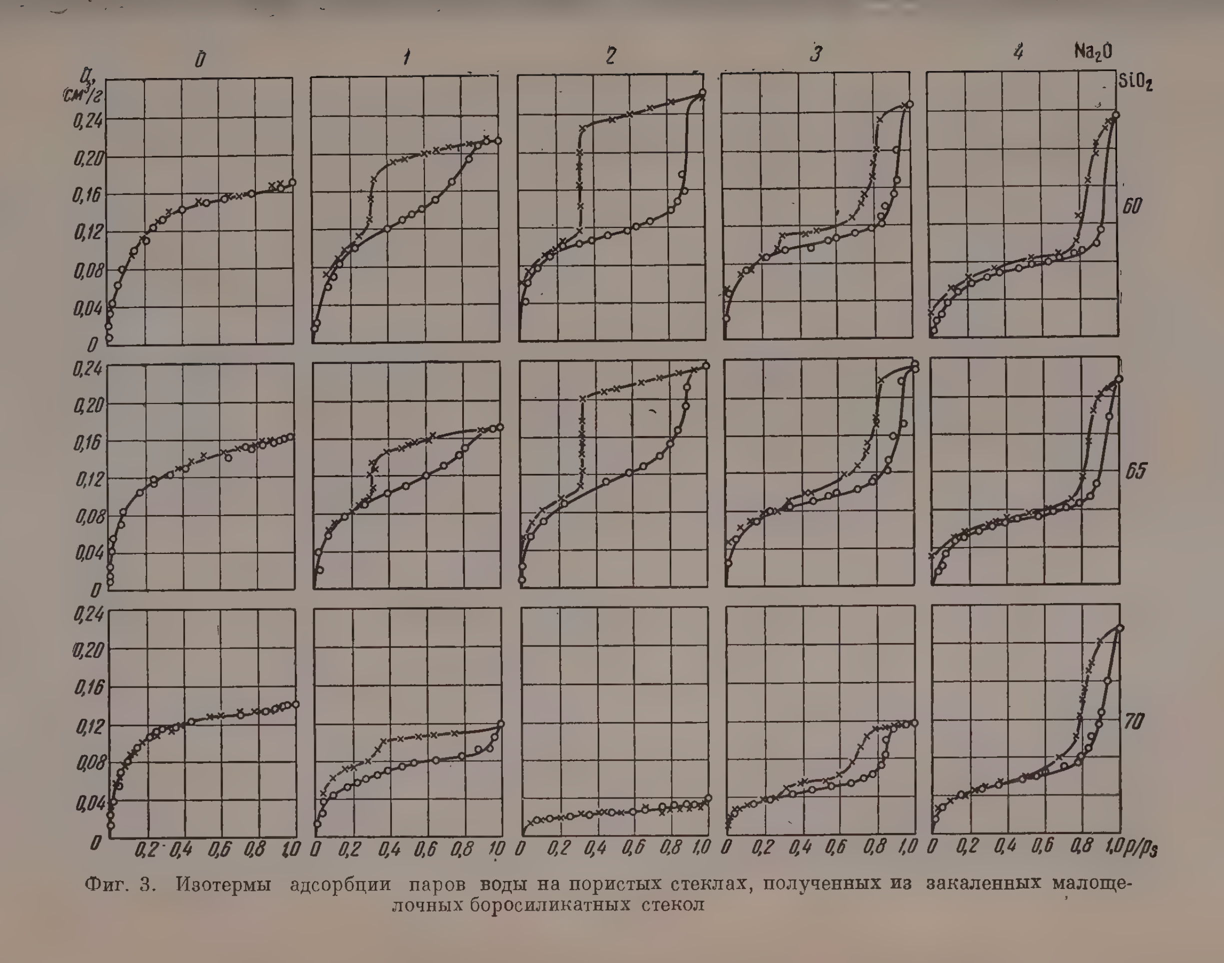
Для оценки размеров пор использовалось, как обычно в таких случаях, уравнение Томсона применительно к десорбционной ветви изотермы. В случае изотерм с аномально широкой петлей гистерезиса, что может указывать на наличие пор резко выраженной бутылкообразной формы [11], для вычисления эффективных радиусов полостей таких пор расчеты производились также и по адсорбционной ветви. Во всех случаях при расчете кривых распределения поправка на толщину адсорбционной пленки [12, 13] не вводилась, так как для оценки ее по изотермам адсорбции воды на непористом SiO_2 пока еще нет достаточно надежных данных. Полученные из изотерм адсорбции воды (фиг. 3 и 4) значения для эффективных радиусов преобладающих пор и общих объемов пор сведены в табл. 3.

Таблица 3

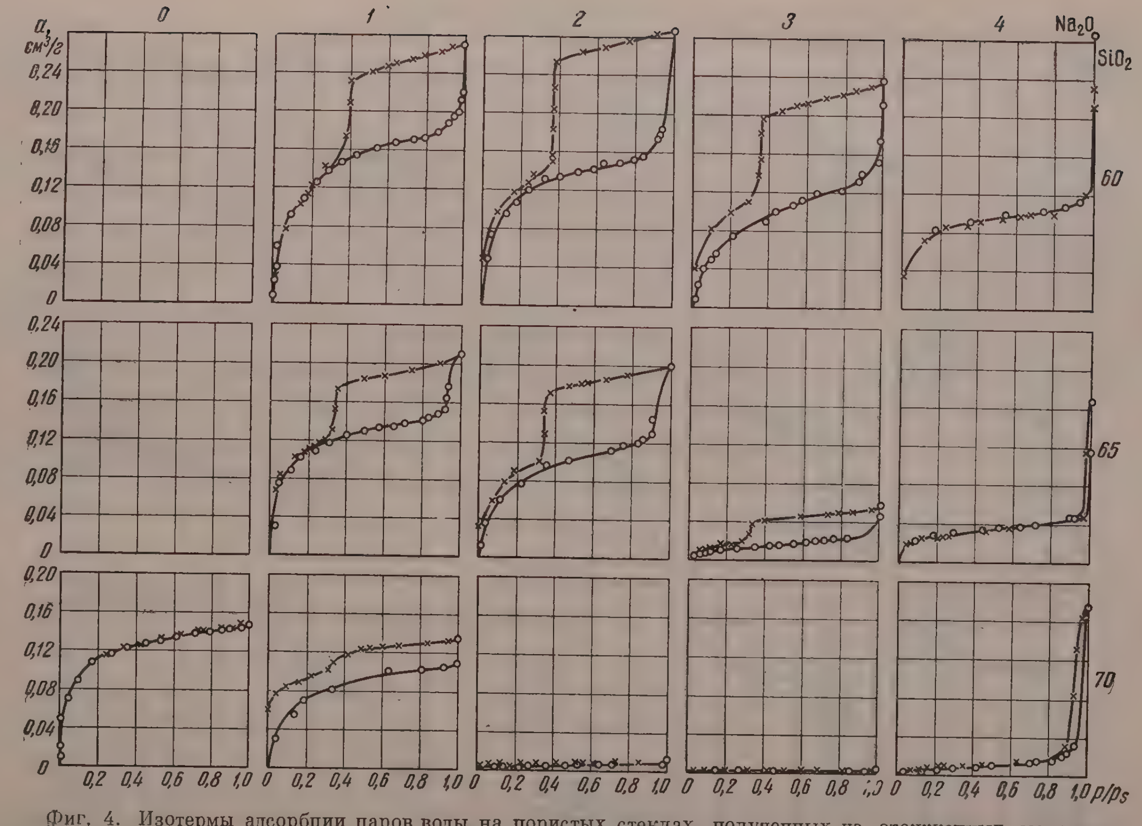
Структурные характеристики пористых стекол

Составы исходных стекол	Преобладающие радиусы пор в Å		Общий объем пор в $см^3/г$		Составы исходных стекол	Преобладающие радиусы пор в Å		Общий объем пор в $см^3/г$	
	сужений*	полостей**	по воде	по этиловому спирту		сужений*	полостей**	по воде	по этиловому спирту
Закаленные стекла					**Отожженные стекла**				
60—40	<10	—	0,168	—	60—39	12—15	<300	0,270	0,256
60—39	10—15	35	0,216	0,236	60—38	10—13	160	0,286	0,260
60—38	10—15, УП	110	0,262	0,196	60—37	УП	>300	0,236	0,064***
60—37	<10, 50	—	0,248	0,256	60—36	<10, >350	—	0,286	0,323
60—36	50	—	0,234	—	65—34	<10	200	0,207	0,196
65—35	<10	—	0,162	0,158	65—33	УП	120	0,200	0,080****
65—34	<10	45	0,170	0,180	65—32	УП	>300	0,058	0,010
65—33	УП	85	0,232	0,116	65—31	<10, ~350	—	0,166	0,196
65—32	>10, 40	—	0,230	—	70—30	<10	—	0,140	—
65—31	60	—	0,216	—	70—29	УП	>300	0,136	0,016
70—30	<10	—	0,140	0,146	70—28	Не дают пористого стекла		—	—
70—29	<10, УП	—	0,118	0,064	70—27			—	—
70—28	<10, УП	—	0,038	0,028					
70—27	<10, 30	—	0,118	—					
70—26	55	—	0,218	—	70—26	135	—	0,180	—

* По десорбционной ветви. ** По адсорбционной ветви. *** По бутанолу 0,010 $см^3/г$. **** По бутанолу 0,011 $см^3/г$.



Фиг. 3. Изотермы адсорбции паров воды на пористых стеклах, полученных из закаленных малощелочных боросиликатных стекол



Фиг. 4. Изотермы адсорбции паров воды на пористых стеклах, полученных из отожженных малощелочных боросиликатных стекол

Некоторые дополнительные и весьма существенные данные о размерах пор исследованных пористых стекол оказалось возможным получить из изотерм адсорбции этилового спирта. Применение этилового спирта, молекулы которого хотя и не велики, но существенно превышают по размерам молекулы воды (молярные объемы отличаются более чем в три раза) позволило выявить у некоторых из исследованных пористых стекол резко выраженный эффект ультрапористости. О существовании «ультрапор» в пористых стеклах можно заключить по тому, что общий объем пор, определяемый по изотермам адсорбции спирта, оказывается в некоторых случаях много меньше объема пор, получаемого по воде. В этих случаях наблюдается весьма замедленная кинетика адсорбции C_2H_5OH. Для достижения адсорбционного равновесия в области малых p/p_s при адсорбции спирта иногда требовалось до 10 и более часов. Изотермы адсорбции этилового спирта не приводятся в данной работе, но в табл. 3 даны общие объемы пор, определенные по этим изотермам. В графе 2 табл. 3 буквами УП обозначены пористые стекла, обнаруживающие эффект ультрапористости уже при адсорбции этилового спирта.

На некоторых пористых стеклах была исследована также и адсорбция нормального бутилового спирта. При этом объем пор, доступный для молекул C_4H_9OH у ультрапористых образцов [60—37] и [65—33] оказался в 6—8 раз меньше, чем для молекул C_2H_5OH и примерно в 20 раз меньше, чем объем, определенный по предельной величине сорбции воды. Для достижения адсорбционного равновесия в опытах с бутанолом требовалось уже в начале адсорбционного процесса выжидать десятки часов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Изложенные выше экспериментальные материалы свидетельствуют о том, что химическая устойчивость малощелочных натриевоборосиликатных стекол, так же как и структура продуктов, получающихся при их выщелачивании, весьма сильно зависит от состава этих стекол и их термической истории. Проследить за изменением химической устойчивости при изменении состава стекла, оценивая последнюю количеством B_2O_3, переходящим в раствор за начальный период взаимодействия стекла с кислотой, например за первый час, можно по кривым фиг. 2. Влияние изменения содержания SiO_2 на химическую устойчивость нашло отражение на положении кривых, относящихся к стеклам с различным содержанием кремнезема. Как в случае закаленных, так и в случае отожженных стекол увеличение содержания кремнезема приводит к увеличению химической устойчивости. Эти результаты не являются сколько-нибудь оригинальными, так как подобное влияние SiO_2 на химическую устойчивость силикатных стекол хорошо известно.

Значительно больший интерес представляют закономерные изменения химической устойчивости малощелочных стекол, обнаруживаемые при замещении B_2O_3 на Na_2O при постоянном содержании кремнезема. Введение в бесщелочные стекла малых количеств окиси натрия сначала приводит к повышению их химической устойчивости, а затем при увеличении содержания Na_2O — к резкому снижению ее. Это проявляется на стеклах всех трех исследованных серий. Максимальной устойчивостью среди закаленных стекол обладают стекла, содержащие 2% Na_2O, что согласуется с результатами, полученными в работе [6] на стеклах, содержащих 60% SiO_2 (фиг. 1). Положение максимума химической устойчивости (минимума скорости избирательного растворения) у отожженных стекол отвечает 3% Na_2O. Увеличение содержания щелочного окисла в стекле (до 2—3%) приводит не только к меньшей скорости выщелачивания, но в некоторых случаях и к значительному понижению предельных количеств B_2O_3 и Na_2O, переходящих в раствор (табл. 1 и 2). Эти явления особенно проявляются при содержании SiO_2 в стекле, равном 70%. Для сложных силикатных стекол не известны

случаи повышения их химической устойчивости в результате увеличения содержания щелочных окислов; всегда имеет место обратное явление.

Еще одна интересная особенность обнаруживается у малощелочных стекол. В отличие от стекол с большим содержанием Na_2O у исследованных малощелочных стекол в результате выдерживания при 550° наблюдается значительное повышение их химической устойчивости. Закаленные от высоких температур стекла оказываются, наоборот, менее устойчивыми. Наиболее чувствительными к условиям термической обработки являются стекла, содержащие 2—3% Na_2O. Химическая устойчивость этих стекол может быть повышена в результате только термической обработки, в отдельных случаях более чем в 40 раз. Химическая устойчивость стекол, содержащих 1 и 4% Na_2O, сравнительно мало зависит от термической истории.

Если теперь обратиться к анализу результатов адсорбционных исследований, то уже по общему виду изотерм фиг. 3 и 4 можно придти к заключению, что исследуемые пористые стекла являются весьма разнообразными по своей структуре. Это обстоятельство в значительной мере нашло отражение в цифрах табл. 3, характеризующих пористую структуру исследованных образцов. Вместе с тем нельзя не обратить внимания на закономерности изменения характера изотерм, а значит и структуры пористых стекол, в результате термической обработки исходного стекла и особенно при изменении его состава.

Влияние изменения содержания щелочного окисла в исходном стекле на свойства и структуру пористых продуктов выщелачивания можно проследить на закаленных стеклах по изотермам фиг. 3. Пористые стекла, получающиеся из бесщелочных стекол, дают обратимые изотермы адсорбции — десорбции воды, не обнаруживающие гистерезиса. Это обстоятельство свидетельствует о наличии только тонких пор, полностью заполняющихся за счет собственно адсорбции и обратимо протекающей капиллярной конденсации. Пористые продукты, получающиеся из стекол, содержащих 4% Na_2O, дают обычные изотермы S-образного типа с узкой петлей гистерезиса. Оценка радиусов преобладающих пор по уравнению Томсона с расчетами по десорбционной ветви, дает в этих случаях для разных стекол значения, лежащие в пределах от 50 до 60 Å (табл. 3).

Для стекол, содержащих 1% и особенно 2% Na_2O, характерны изотермы адсорбции с аномально широкой петлей гистерезиса. Такие изотермы указывают на наличие в адсорбенте пор резко выраженной бутылкообразной формы. Радиусы полостей бутылкообразных пор, а именно наиболее широких их частей, могут быть оценены по адсорбционной ветви изотермы [11]; они изменяются для разных стекол, дающих такие изотермы от 35 до 100 Å. Пористые структуры, дающие изотермы адсорбции с широкой петлей гистерезиса, в данном случае можно представить себе как структуры, переходные от однородно-тонкопористых (бесщелочные стекла) к крупнопористым (стекла, содержащие 4% Na_2O). В этом случае элементы крупнопористой структуры в виде широких полостей оказываются связанными друг с другом при помощи перемычек, являющихся остатками тонкопористой структуры, свойственной бесщелочным стеклам.

Изотермы, относящиеся к стеклам, содержащим 3% Na_2O, иллюстрируют дальнейшую стадию процесса перехода тонкопористых стуктур в крупнопористые, в которых наряду с обособлением системы крупных пор, связанных друг с другом непосредственно и имеющих выходы на поверхность, еще сохраняются в незначительном количестве полости, связанные друг с другом тонкими перемычками. Это обстоятельство находит отражение на десорбционной ветви изотерм в виде двух крутых участков, разделяющихся точкой перегиба.

Изотермы адсорбции, полученные на отожженных стеклах (фиг. 4), обладают в общем теми же особенностями, если анализировать их в связи с изменением содержания Na_2O в составе исходного стекла. Характерной чертой изотерм, относящихся к отожженным стеклам, является смещение

гистерезисной петли в сторону больших p/p_s. У изотерм с широкой петлей гистерезиса наблюдается смещение только ее адсорбционной ветви; положение десорбционной ветви изменяется мало. Эти обстоятельства указывают на то, что отожженные стекла дают при выщелачивании более крупнопористые продукты. В случае стекол, дающих широкие петли гистерезиса, в результате отжига, по-видимому, увеличиваются только размеры полостей, в то время как связывающие их перетяжки становятся еще более узкими. Последнее обстоятельство проявляется в усилении эффекта ультрапористости у отожженных стекол (табл. 3). Рост размеров полостей в результате отжига подтверждается исследованием пористых стекол методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. Результаты этих исследований находятся в хорошем согласии с адсорбционными данными [14].

Сравнение величин общих объемов пор, получаемых по изотермам адсорбции воды и этилового спирта (4 и 5 графы табл. 3), свидетельствует о том, что очень тонкие поры, не доступные даже для молекул C_2H_5OH, имеются в стеклах: $[60-38]^*_{зак}$, $[65-33]_{зак}$, $[70-29]_{зак}$, $[70-28]_{зак}$, $[60-38]_{от}$, $[60-37]_{от}$, $[65-32]_{от}$, $[70-29]_{от}$. Как видно из табл. 3, в этих случаях объем пор по спирту оказывается значительно меньшим, чем по воде. У всех других пористых стекол нет сколько-нибудь значительного количества пор, не доступных для молекул C_2H_5OH.

Интересно, что пористые стекла, дающие обратимые изотермы адсорбции воды, не обнаруживают эффекта ультрапористости при адсорбции этилового спирта. У этих пористых стекол поры еще недостаточно тонки, чтобы они были недоступны для сравнительно небольших молекул C_2H_5OH. Ультрапористость характерна для образцов, дающих изотермы с широкой петлей гистерезиса. Наличие эффекта ультрапористости в этих случаях указывает на то, что применение уравнения Томсона к десорбционной ветви таких изотерм при p/p_s, близких к 0,3, является в значительной степени формальным, а получаемые в расчетах значения для эффективных радиусов горл бутылкообразных пор (~10 Å) следует считать лишь приблизительным их верхним пределом.

В пористых стеклах $[60-36]_{от}$ и $[65-31]_{от}$, как об этом можно заключить из особенностей изотерм (фиг. 4), помимо крупных пор имеется значительное количество очень тонких пор, адсорбция и десорбция в которых протекают обратимо. В этих случаях в отличие от образцов, дающих изотермы с широкой петлей гистерезиса, крупные поры образуют самостоятельную систему, имеющую выходы на поверхность и опорожняющуюся при десорбции независимо от существования в стекле тонких пор.

Авторы благодарны проф. Э. К. Келеру за просмотр рукописи и участие в обсуждении материала.

ВЫВОДЫ

1. Скорость избирательной растворимости малощелочных натриевоборосиликатных стекол в HCl резко изменяется с изменением содержания окиси натрия в стекле; она проходит через минимум при 2% Na_2O у закаленных стекол и при 3% у отожженных.

2. В отличие от стекол с большим содержанием Na_2O выдерживание малощелочных стекол при 550° увеличивает их химическую устойчивость.

3. Структура пористых стекол, образующихся при обработке HCl малощелочных стекол, также обнаруживает закономерные изменения при изменении состава стекла и условий его термообработки. Наиболее тонкопористые продукты получаются из стекол, содержащих 2% и 3% Na_2O.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
9.VII.1957

* Квадратные скобки условно обозначают, что речь идет о пористых стеклах, полученных из стекол, состав которых приведен внутри скобок. Значки «зак» и «от» означают соответственно, что исходные стекла были закалены или отожжены.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Гребенщиков и О. С. Молчанова, Ж. общ. химии 12, 558 (1942).
2. V. Dimbleby, F. W. Hodkin, M. Parkin, W. E. S. Turner, J. Soc. Glass Techn. 7, 57 (1923).
3. О. С. Молчанова, Строение стекла, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 141.
4. О. С. Молчанова и М. В. Серебрякова, Тр. ГОИ 23, в. 141,3 (1953).
5. О. С. Молчанова и Л. А. Пафомова, Тр. ГОИ 23, в. 141,13 (1953).
6. Л. А. Пафомова, Тр. ГОИ 24, в. 145, 201 (1956).
7. С. П. Жданов, Строение стекла, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 162, 321.
8. С. П. Жданов, Тр. ГОИ 24, в. 145,86 (1956).
9. В. А. Казаринова-Окнина, Заводск. лаборатория, 14, 3, 263 (1948).
10. А. И. Крупкин, Заводск. лаборатория, № 1, 31 (1950).
11. С. П. Жданов, Сб. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, Изд. АН СССР, М., 1955.
12. М. М. Дубинин, Ж. физ. химии 30, 1652 (1956).
13. М. М. Дубинин и Е. Т. Жуковская, Ж. физ. химии 30, 1840 (1956).
14. С. П. Жданов и Е. А. Порай-Кошиц, Сб. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел 2, Изд. АН СССР, М., 1958.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 4

В. Ф. ЦЕПАЛОВ и В. Я. ШЛЯПИНТОХ

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЯ КСАНТЕНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Реакция фотовосстановления ксантеновых красителей состоит в переходе красителя в бесцветное лейкосоединение и заканчивается полным выцветанием красителя. Лейкосоединения могут быть получены и в темновой реакции, например путем восстановления красителей цинковой пылью [1]. Лейкосоединения ксантеновых красителей вполне устойчивы; их реакция с кислородом, приводящая к регенерации исходных красителей, протекает очень медленно. Экспериментально механизм темновой реакции совсем не изучался. Реакция фотовосстановления изучена наиболее подробно в двух работах.

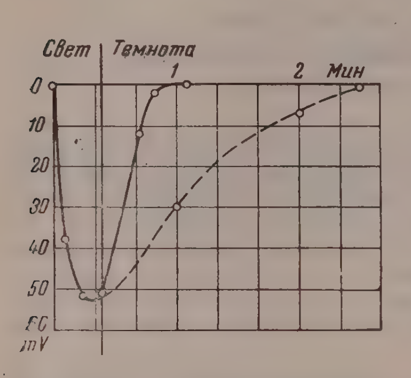
В работе Буден [2] сопоставлялось торможение йодистым калием реакции фотовосстановления эозина глицерином с тушением флуоресценции и фосфоресценции красителя. Опыты показали, что наблюдается полное соответствие между торможением фотореакции и тушением фосфоресценции красителя йодистым калием. Из этого факта Буден сделала вывод о том, что фотореакция протекает с участием возбужденных молекул красителя, находящихся в метастабильном состоянии.

В работе Остера и Адельмана [3], в которой исследовалась реакция фотовосстановления эозина тиомочевиной в водном растворе, обнаружено, что выцветание эозина сильно тормозится добавками *p*-фенилендиамина, причем *p*-фенилендиамин не только тормозит фотореакцию, но и тушит флуоресценцию эозина. Вместе с тем авторы показали отсутствие связи между тушением флуоресценции и торможением фотореакции: они установили, например, что при добавке *p*-фенилендиамина, при которой скорость выцветания падает вдвое, флуоресценция тушится пренебрежимо мало. Отсюда, как и в работе Буден, был сделан вывод о том, что реакция фотовосстановления осуществляется путем взаимодействия восстановителя с возбужденной молекулой красителя, находящейся в метастабильном состоянии. Этот вывод имеет важное значение для понимания механизма реакции. Следует отметить, что ни Буден, ни Остер и Адельман не пытались найти продукты, которые образуются при реакции возбужденной молекулы красителя с восстановителем. Такие продукты были впервые обнаружены в нашей работе, в которой изучались реакции фотовосстановления эозина, эритрозина и бенгальской розы в неводных растворителях [4]. В этой работе вывод о существовании сравнительно устойчивых промежуточных продуктов фотовосстановления ксантеновых красителей был сделан на основе кинетических измерений фотогальванического эффекта.

Типичная кинетическая кривая изменения потенциала платинового электрода, погруженного в освещаемый раствор красителя, приведена на фиг. 1. Реакция проводилась в пиридиновом растворе, содержавшем эозин и восстановитель — аскорбиновую кислоту. Из фиг. 1 видно, что потенциал при освещении быстро изменяется в отрицательную сторону, проходит через минимум и вновь принимает исходное значение. Наблюдаемый ход изменения потенциала мы объяснили существованием промежуточного продукта восстановления эозина, который изменяет потенциал электрода. Для проверки этого предположения было проведено несколько серий опы-

тов, в которых изменялись интенсивность света, температура, концентрация красителя и концентрация восстановителя. Оказалось, что результаты всех этих опытов могут быть объяснены в рамках гипотезы о существовании промежуточного продукта, меняющего потенциал электрода.

Путем потенциометрических измерений было установлено, что промежуточные продукты восстановления ксантеновых красителей достаточно стабильны. Времена их жизни при температурах $-30 \div -40°$ исчисляются минутами. Вместе с тем при низких температурах и при высоких интенсивностях света наблюдаются наибольшие изменения потенциала электрода.



Фиг. 1. Кривая изменения потенциала с выключением света в момент достижения минимума в системе пиридин — аскорбиновая кислота — эозин; — — — та же кривая без выключения света

Фиг. 2. Соответствие между изменением потенциала и пропусканием раствора при периодическом освещении в системе этанол — аскорбиновая кислота ($c = 10^{-6}$ *моль/л*) — эозин ($c = 10^{-5}$ *моль/л*): • • • — кривая пропускания; ∘∘∘ — кривая потенциала

На основании полученных сведений о временах жизни и об условиях, в которых получаются наибольшие концентрации промежуточных продуктов, мы провели спектральное исследование реакции фотовосстановления ксантеновых красителей, в котором обнаружили семихиноны красителей и сопоставили кинетические кривые изменения потенциала со спектральными кинетическими кривыми промежуточных продуктов. Из фиг. 2 видно, что в системе восстановитель — краситель есть соответствие между изменением пропускания раствора в максимуме поглощения красителя и изменением потенциала электрода. Здесь следует обратить внимание на то, что после выключения света потенциал электрода изменяется в обратном направлении. Одновременно уменьшается пропускание раствора, что свидетельствует о частичной регенерации красителя. Мы уже отмечали выше, что лейкосоединения ксантеновых красителей вполне устойчивы, а поэтому регенерация красителя после выключения света не может быть объяснена какой-либо реакцией с их участием. Таким образом, единственно возможной реакцией, приводящей к регенерации красителя, является реакция, в которой принимает участие промежуточный продукт.

На основании изложенных соображений общую схему изучаемой реакции фотовосстановления можно записать следующим образом:

$$Э^* \xrightarrow[(1)]{k_1} Э^{\cdot}H \xrightarrow[(3)]{k_3} ЭH_2, \qquad Э^{\cdot}H \xrightarrow[(2)]{k_2} Э$$

где k_1, k_2 и k_3 — константы скорости; $Э, Э^*$, $ЭH^{\cdot}$ и $ЭH_2$ — соответственно невозбужденная и возбужденная молекулы красителя, промежуточный продукт

и лейкосоединение. Фотохимической стадией является реакция (1); реакции (2) и (3) идут темновым путем.

В приведенной схеме реакции принимается, что промежуточным продуктом является семихинон красителя. В пользу этого предположения свидетельствует высокая реакционная способность промежуточного продукта. При комнатной температуре он за 20—40 сек. превращается в исходный краситель и лейкосоединение. При низкой температуре (—35°), когда промежуточный продукт живет 2—3 мин., он мгновенно реагирует с кислородом, превращаясь в исходный краситель. По-видимому, при этом идет реакция:

$$Э{\cdot}H + O_2 \rightarrow Э + H{\cdot}O_2.$$

Как будет видно из дальнейшего, промежуточный продукт реагирует с восстановителем HA, превращаясь в лейкосоединение

$$Э{\cdot}H + HA \rightarrow ЭH_2 + \dot{A}.$$

Эта реакция требует малой энергии активации ~ 5 *ккал/моль*, в то время как реакция между насыщенными молекулами требует обычно значительно большей энергии активации.

В опытах, поставленных с целью спектрального обнаружения промежуточных продуктов, в качестве восстановителя использовалась аскорбиновая кислота. Реакция проводилась в пиридиновых растворах красителей при температурах —35 ÷ —40°. В этих условиях при непрерывном освещении раствора быстро устанавливается стационарный режим протекания реакции, в котором в течение некоторого времени остается неизменным потенциал электрода, а следовательно, и концентрация промежуточного продукта. При концентрациях красителя порядка $5 \cdot 10^{-5}$ *моль/л* стационарный режим сохраняется в течение нескольких минут. Этого времени достаточно для снятия спектра.

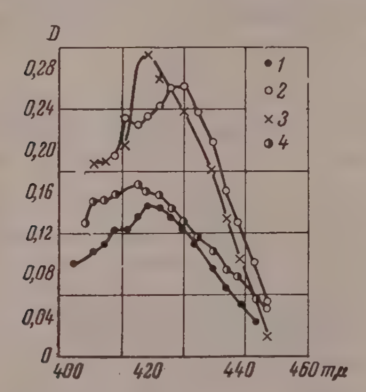
Пропускание раствора на разных длинах волн измерялось в ходе фотохимической реакции, при непрерывном освещении раствора. Измерения начинались после того, как достигалась стационарная концентрация промежуточного продукта. При проведении реакции в области 410—450 mμ было обнаружено падение пропускания. Поскольку конечное лейкосоединение в этой области поглощает значительно меньше света, чем исходный краситель, падение пропускания в области 410—450 mμ можно объяснить только образованием промежуточного продукта.

Спектры промежуточных продуктов фотовосстановления эозина, эритрозина и бенгальской розы приведены на фиг. 3. На фиг. 3 приведен также спектр промежуточного продукта восстановления эозина, полученного в другом растворителе (этаноле), с другим восстановителем — масляным альдегидом. Как видно из фиг. 3, полученный продукт поглощает в той же области длин волн, что и продукт, образующийся в системе пиридин — эозин — аскорбиновая кислота. Максимум поглощения лишь на несколько миллимикронов сдвинут в сторону коротких волн по сравнению с максимумом промежуточного продукта эозина в пиридине. Такой сдвиг максимума в коротковолновую область наблюдается при переходе от пиридинового раствора к спиртовому и у исходного эозина. Поскольку вид спектра промежуточного продукта не зависит ни от природы растворителя, ни от свойств восстановителя, можно сделать вывод о том, что этот продукт не является каким-либо комплексом с растворителем или восстановителем.

Зная область длин волн, в которой промежуточные продукты восстановления красителей поглощают значительно больше, чем исходные красители и их лейкосоединения, мы получили возможность снимать кинетические кривые образования и расходования промежуточных продуктов. В качестве основного объекта исследования был выбран эозин. Опыты проводились в пиридиновом растворе. В качестве восстановителя использовалась аскорбиновая кислота. Отдельные опыты, проведенные с эритрози-

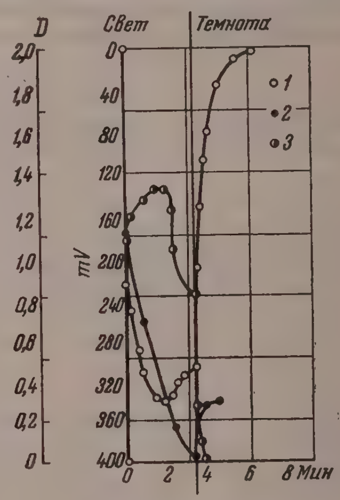
ном и бенгальской розой, показали, что качественно кинетика их восстановления не отличается от кинетики восстановления эозина.

На фиг. 4 приведены кинетические кривые промежуточного продукта, выцветания эозина и изменения потенциала электрода, полученные в одном опыте, проводившемся при комнатной температуре. Оптическая плотность D промежуточного продукта измерялась на длине волны λ 427 mμ, оптическая плотность эозина — на λ 510 mμ. Как видно из фиг. 4, при комнатной температуре в сосуде толщиной 10 *мм* максимальная оптическая плотность промежуточного продукта достигает значения 0,132. Кинетическая кривая



Фиг. 3. Спектры семихинонов красителей в системе пиридин—аскорбиновая кислота ($c = 10^{-2}$ *моль/л*) — краситель:

1 — для эозина; 2 — для эритрозина; 3 — для бенгальской розы; 4 — спектр семихинона эозина в системе эозин — этанол — аскорбиновая кислота



Фиг. 4.

Кинетические кривые изменения потенциала 1, выцветания эозина 2 и семихинона 3 в системе пиридин—аскорбиновая кислота ($c = 8 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*) — эозин ($c = 3{,}5 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*) при 22° (масштаб кинетической кривой семихинона по оси ординат увеличен в 10 раз)

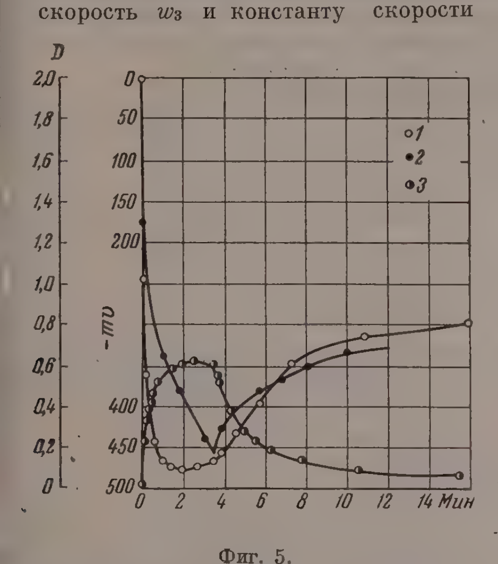
промежуточного продукта обнаруживает полное сходство с кинетической кривой изменения потенциала. Экстремумы этих кривых совпадают во времени. На основании этих фактов можно сделать вывод о том, что потенциометрически и спектрально мы регистрируем один и тот же продукт.

В рассматриваемом опыте уже после того, как концентрация промежуточного продукта начала уменьшаться, был выключен свет. После этого концентрация промежуточного продукта быстро упала до нуля. Часть продукта превратилась в исходный краситель, что видно по увеличению оптической плотности эозина (на λ 510 mμ) после выключения света. Если предположить, что весь промежуточный продукт после выключения света превращается в эозин, то по количеству образовавшегося эозина можно оценить количество промежуточного продукта, находившегося в растворе в момент выключения света. По кинетическим кривым, приведенным на фиг. 4, концентрация промежуточного продукта в момент выключения света $c_{ЭН} \geqslant 7{,}8 \cdot 10^{-6}$, т. е. составляет 20% от начальной концентрации эозина. В максимуме промежуточного продукта его концентрация достигает 35% от исходной концентрации эозина. Проведенная оценка дает заниженные значения концентрации промежуточного продукта, так как в действительности после выключения света часть этого продукта превращается в лейкосоединение. По тем же данным, в тех же предположениях получаем, что молярный коэффициент поглощения промежуточного продукта

$$(E_{ЭН})_{427} \leqslant 1{,}1 \cdot 10^{4} \text{ л/моль·см.}$$

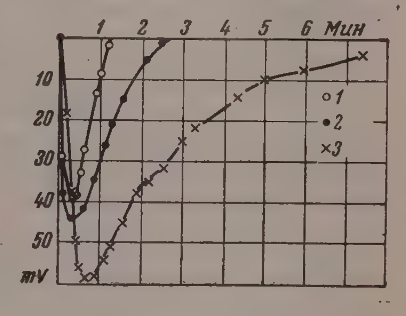
Как видно из фиг. 5, при температуре —35° максимальная оптическая плотность промежуточного продукта достигает 0,62, т. е. примерно в 5 раз выше, чем при комнатной температуре. Оценка максимальной концентрации по количеству красителя, регенерированного после выключения света, дает значение $c_{ЭН} \geqslant 42\%$ от исходного эозина и $(E_{ЭН})_{427} \leqslant 4{,}4 \cdot 10^4$ *л/моль·см.*

Нам неясны причины, по которым значения $E_{ЭН}$ сильно изменяются с температурой. Из имеющихся кинетических данных можно оценить скорость w_3 и константу скорости k_3. При стационарном режиме реакции скорость образования промежуточного продукта равна скорости его расходования $w_1 = w_2 + w_3$. Пользуясь этим соотношением, мы нашли значения скорости $w_3 = w_1 - w_2$ при температурах 22 и —35° по наклону кинетических кривых выцветания эозина на участках, соответствующих стационарному протеканию процесса: $(w_3)_{22°} = 1{,}2 \cdot 10^{-7}$ *моль/л·сек* и $(w_3)_{-35°} = 0{,}66 \cdot 10^{-7}$ *моль/л·сек*, откуда температурный коэффициент реакции (3) — 1,5 *ккал/моль*.



Фиг. 5.

Кинетические кривые изменения потенциала *1*, выцветания эозина *2* и семихинона *3* в системе пиридин—аскорбиновая кислота ($c = 8 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*)—эозин ($c = 3{,}5 \cdot 10^{-6}$ *моль/л*) при — 35°



Фиг. 6. Зависимость кинетики изменения потенциала от концентрации аскорбиновой кислоты c_a в системе пиридин — аскорбиновая кислота — эозин ($c = 3{,}6 \cdot 10^{-6}$ *моль/л*).

1 — $c_a = 8 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*; *2* — $c_a = 8 \cdot 10^{-}$ *моль/л*; *3* — $c_a = 1{,}1 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*

Для того чтобы по известным значениям w_3 оценить константу k_3, нужно знать уравнение этой реакции. Сведения о механизме реакции (3) получены из опытов, в которых изучалась зависимость кинетики изменения потенциала от концентрации восстановителя. Соответствующие кривые приведены на фиг. 6. Из фиг. 6 видно, что при увеличении концентрации восстановителя потенциал быстрее возвращается к нулю. Это означает, что увеличение концентрации восстановителя приводит к ускорению процесса выцветания. Этот факт нельзя объяснить только ускорением реакции (1), так как при повышении концентрации восстановителя максимальная концентрация промежуточного продукта убывает. Следовательно, скорость расходования промежуточного продукта возрастает еще сильнее, чем скорость его образования. Таким образом, из опытов с разными концентрациями восстановителя можно сделать вывод о том, что лейкосоединение образуется по реакции

$$Э{\cdot}H + HA \rightarrow ЭH_2 + \dot{A}. \qquad (3)$$

Концентрация восстановителя составляла $8 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*. В условиях, при которых проводились опыты, максимальная концентрация промежу-

точного продукта достигала величины порядка 10^{-5} *моль/л*. Из этих данных находим, например, при температуре 22°

$$(k_3)_{22^\circ} = \frac{w_{22}}{(ЭН)\,(НА)} = 2.5 \cdot 10^{-21}\ см^3/сек.$$

Скорость реакции (2) можно найти, используя известные значения w_3, путем измерения скорости расходования промежуточного продукта $w_2 + w_3$ после выключения света. Погрешность в определении w_2 оказалась значительной; в некоторых параллельных опытах вычисленные величины отличались в несколько раз. Поэтому мы приводим здесь лишь порядок величины скорости реакции (2) — $w_2 = 10^{-7}$ *моль/л·сек* при —35°.

Предполагая, что реакция (2) идет по уравнению

$$\dot{Э}Н + \dot{А} \rightarrow Э + НА$$

или

$$\dot{Э}Н + \dot{Э}Н \rightarrow Э + ЭН_2,$$

находим

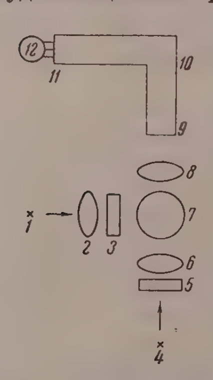
$$(k_2)_{-35^\circ} = \frac{w_2}{(\dot{Э}Н)^2} = \frac{10^{-7}}{10^{-10}} = 10^3\ л/моль \cdot сек \approx 2{,}10^{-17}\ см^3/сек.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались эозин, эритрозин и бенгальская роза марки х. ч., аскорбиновая кислота марки ч. д. а. Этанол и пиридин, применявшиеся в качестве растворителей, перегонялись на ректификационной колонке. Для опытов использовалась средняя фракция.

Опыты проводились в электродном сосуде, конструкция которого описана в работе Евстигнеева и Гавриловой [5]. Раствором реагентов заполнялись оба колена сосуда. Одно из колен сосуда было затемнено. Для удаления растворенного кислорода электродный сосуд откачивался. При этом испарялось 15% взятого количества растворителя. Во время освещения измерялся потенциал электрода, погруженного в освещаемую часть сосуда, и это изменение регистрировалось как разность потенциалов между освещенными и затемненным электродами. Разность потенциалов измерялась ламповым потенциометром типа ЛП-5.

Одновременно с потенциометрическими проводились и спектральные измерения. Общая схема установки приведена на фиг. 7. Электродный сосуд помещался в прозрачном дьюаре *7*, заполненном метанолом, что позволяло проводить опыты и при низких температурах. В качестве источника света для проведения фотохимической реакции использовалась лампа СВДШ-250 *1*, на которую подавалось стабилизированное напряжение. Свет от лампы СВДШ проходил через теплозащитный фильтр (раствор $CuSO_4$), собирался конденсором *2* и после прохождения, ртутных светофильтров *3*, выделявших линию 5465 mμ, фокусировался на освещаемом колене электродного сосуда. Лампа накаливания *4* мощностью 3 W, на которую подавалось стабилизированное напряжение, использовалась в качестве источника света для снятия спектров. Свет от этой лампы ослаблялся нейтральными светофильтрами *5*, фокусировался линзой *6* на освещаемую часть электродного сосуда. После выхода из сосуда пучок света собирался конденсором *8* на входную щель *9* монохроматора УМ-2 *10*, который использовался в качестве спектрального прибора. Интенсивность света, прошедшего через выходную щель *11* монохроматора, измерялась фотоумножителем ФУ-17 *12*, ток которого регистрировался зеркальным гальванометром типа М-25.



Фиг. 7. Схема установки

После выполнения спектральных измерений освещение раствора продолжалось до полного выцветания красителя. Во всем интервале длин волн, в котором проводились измерения, лейкосоединение практически не поглощает. Поэтому в спектральных измерениях пропускание обесцвеченного раствора на любой длине волны принималось за 100%. Измерения пропускания обесцвеченного раствора использовались для нахождения значений оптической плотности исследуемого раствора.

ВЫВОДЫ

1. Спектрально обнаружено образование семихинонов эозина, эритрозина и бенгальской розы в реакции фотовосстановления этих красителей в органических растворителях — пиридине и этаноле.

2. Сняты спектры поглощения семихинонов эозина, эритрозина и бенгальской розы и оценены их концентрации. При температуре —35° максимальная концентрация семихинона эозина достигает 40% начальной концентрации красителя.

3. Кинетические кривые изменения потенциала электрода, погруженного в освещаемый раствор, описывают процесс образования и расходования семихинонов красителей в реакции фотовосстановления.

4. Предложена схема реакции фотовосстановления и оценены константы скоростей реакций семихинонов эозина.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
10.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Gros, Z. phys. Chem. 37, 157 (1901).
2. S. Boudin, J. chim. phys. 27, 285 (1930).
3. G. Oster, A. Adelman, J. Amer. Chem. Soc. 78, 913 (1956).
4. В. Ф. Цепалов, И. Я. Шляпинтох, Докл. АН СССР 116, № 4 (1957).
5. В. Б. Евстигнеев и В. А. Гаврилова, Докл. АН СССР 92, 381 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959, № 4

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, А. Е. БОРИСОВ и Н. В. НОВИКОВА

О ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ТАЛЛИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СОЛЯМИ ДВУВАЛЕНТНОГО ОЛОВА

Хорошо известен факт восстановления трехвалентного соединения таллия до одновалентного при синтезе таллийорганических соединений с применением реактива Гриньяра. Так, при синтезе хлористого диизопропилталлия процесс течет с образованием 56% однохлористого таллия, а в реакции синтеза хлористого вторичного дибутилталлия его образуется 60% [1]. С другой стороны, известна реакция таллийорганических соединений с металлической ртутью [2], текущая с образованием одновалентного неорганического соединения таллия по схеме

$$R_2TlX + Hg \rightarrow R_2Hg + TlX.$$

Реакцию взаимодействия геометрических изомеров хлористого ди-β-хлорвинилталлия с хлористым оловом изучали мы, а также один из нас, Фрейдлина и А. Кочетков; она течет в спиртовой среде при комнатной температуре с выходом 76% от теорет. Представляло интерес исследовать эту реакцию взаимодействия таллийорганических соединений с галоидными соединениями двувалентного олова на большем числе примеров и предложить ее как метод синтеза оловоорганических соединений.

Первые опыты взаимодействия таллийорганических соединений типа R_2TlX с безводным хлористым, а также бромистым оловом показали, что восстановление протекает гладко с выделением одновалентного галоидного соединения таллия по схеме:

$$R_2TlX + SnX_2 \rightarrow R_2SnX_2 + TlX.$$

Образующиеся оловоорганические соединения легко растворимы в обычных органических растворителях, даже в петролейном эфире, благодаря чему легко могут быть отделены от других продуктов реакции.

Нами было изучено взаимодействие цис- и транс-бромистого дипропенилталлия, бромистого диизопропенилталлия, бромистого ди-α-нафтилталлия с бромистым оловом; хлористого дифенилталлия и хлористого ди-*p*-толилталлия с хлористым оловом при нагревании без растворителя стертых в порошок продуктов реакции. Выходы продуктов реакции колеблются от 50 до 85% от теорет. Таким путем нами получены, по-видимому, смесь стереоизомеров двубромистого дипропенилолова (образование смеси неудивительно—реакция высокотемпературная), двубромистого диизопропенилолова двухлористого дифенилолова, двухлористого ди-*p*-толилолова и двубромистого ди-α-нафтилолова.

Мы исследовали эту реакцию и в некоторых растворителях. Бромистый диизопропенилталлий с бромистым оловом в ацетоне реагируют сложно, а в растворах бензола и лигроина реакция не идет даже при нагревании. Напротив, бромистый цис-цис-дипропенилталлий с бромистым оловом реагирует в бензоле при 50° с образованием двубромистого дипропенилолова и бромистого таллия. Эта реакция восстановления аналогична реакции, изученной одним из нас и Кочешковым, между полными ртутноорганическими

соединениями и двувалентными солями олова [3] и течет довольно легко. Очевидно, этот путь можно распространить на получение большей серии оловоорганических соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция бромистого транс-транс- и цис-цис-дипропенилталлия с бромистым оловом

А. 3 *г* (0,0081 *моль*) бромистого цис-цис-дипропенилталлия и 6 *г* (0,0215 *моль*) бромистого олова тонко измельчены в ступке и введены в колбочку Вюрца с низкопоставленной отводной трубкой. При нагревании сухой смеси до 200—220° в приемник перешла неприятно пахнущая жидкость в количестве 1,53 *г* (85% от теорет.). Собранное от трех опытов вещество перегнано в вакууме, при этом в приемник перешла жидкость с т. кип. 125° (10 *мм*); n_D^{20} 1,5845. Получено 3,78 *г* вещества (70% от теорет.)

Найдено %: C 20,83; 20,63; H 3,06; 2,88
$C_9H_{10}SnBr_2$ Вычислено %: C 19,98; H 2,79

Б. В аналогичных условиях из 11 *г* (0,03 *моль*) бромистого транс-транс-дипропенилталлия и 16,5 *г* (0,059 *моль*) бромистого олова получено 7,2 *г* (62% от теорет.) бесцветной жидкости. При перегонке в вакууме она перешла в приемник при т. кип. 123—124° (8 *мм*); n_D^{20}1,5792

Найдено %: C 21,04; 21,22; H 3,01; 3,16; Sn 32,91; 32,43
$C_6H_{10}SnBr_2$. Вычислено %: C 19,98; H 2,79; Sn 32,91

В. 3 *г* (0,08 *моль*) бромистого дипропенилталлия и 6 *г* (0,002 *моль*) бромистого олова энергично перемешивали в 40 *мл* бензола в течение 6 час. при 50°. Раствор сдекантирован, осадок промыт бензолом. После просушки и отгонки растворителя остался жидкий продукт; при перегонке его в приемник собраны фракции: т. кип. 120° (10 *мм*); n_D^{20} 1, 5840; вес 1,5 *г* и т. кип. 121—122 ° (10 *мм*); n_D^{20}1, 5823; вес 1, 0 *г*.

Реакция бромистого диизопропенилталлия с бромистым оловом

А. 50 *г* (0,0136 *моль*) бромистого диизопропенилталлия и 10 *г* (0,035 *моль*) бромистого олова тщательно стерты в порошок и внесены в колбу Вюрца. При нагревании смеси до 200° в приемник перешла неприятно пахнущая жидкость. Получено 3,5 *г* (75% от теорет.) вещества При перегонке в приемник собрана жидкость (2,2 *г*) с т. кип. 100—101° (10 *мм*); n_D^{20} 1, 5665; d_4^{20} 1, 9363; найдено *MR* 60,77; вычислено *MR* 60,88

Найдено %: C 19,64; 19,78; H 2,70; 2,81; Sn 32,62; 33,00
$C_6H_{10}SnBr_2$. Вычислено %: C 19,98; H 2,79; Sn 32,91

Б. 3 *г* (0,008 *моль*) бромистого диизопропенилталлия и 6 *г* (0,02 *моль*) бромистого олова в 50 *мл* ацетона перемешивали 5 час. при комнатной температуре и 3 часа при 50°. Осадок однобромистого таллия отфильтрован и промыт петролейным эфиром (1,6 *г*). После испарения части основного растворителя выделено 0,4 *г* исходного бромистого диизопропенилталлия. Остаток, полученный после удаления растворителя, обработан 10 *мл* 20%-ного раствора KOH; экстракцией петролейным эфиром получено 0,2 *г* твердого вещества. Собранное от нескольких опытов вещество обработано 15%-ным раствором HBr и экстрагировано эфиром. После удаления растворителя выделено двубромистое диизопропенилолово с т. кип. 102° (9 *мм*); n_D^{20} 1,5664.

Реакция хлористого дифенилталлия с хлористым оловом

1 *г* (0,0025 *моль*) хлористого дифенилталлия и 1 *г* (0,0053 *моль*) хлористого олова хорошо измельчены и нагреты в пробирке при 200° в течение 7 мин. По охлаждении продукт реакции экстрагирован нагретым петролейным эфиром. При стоянии из экстракта выделялись кристаллы, которые после перекристаллизации из петролейного эфира имели т. пл. 40—41° и весили 0,4 *г* (69% от теорет.). Смешанная проба с заведомо приготовленным двухлористым дифенилоловом температуры плавления не изменила.

Взаимодействие хлористого ди-*p*-толилталлия с хлористым оловом

5 *г* (0,012 *моль*) хлористого ди-*p*-толилталлия и 10 *г* (0,052 *моль*) хлористого олова тщательно растерты в порошок, осторожно нагреты в поставленной наклонно пробирке на небольшом пламени. Из продуктов реакции отогнано 3,4 *г* жидкого вещества, которое спустя два дня закристаллизовалось. Перекристаллизованное из петролейного эфира оно плавилось при 49—49,5° и не давало депрессии температуры плавления с заведомо приготовленным двухлористым ди-*p*-толилоловом. Вес кристаллов 2,4 *г* (60% от теорет.).

Реакция бромистого ди-α-нафтилталлия с бромистым оловом

1,5 *г* (0,0027 *моль*) бромистого ди-α-нафтилталлия и 1,6 *г* (0,0056 *моль*) бромистого олова хорошо измельчены и помещенные в пробирку, нагреты при 200° в течение 7 мин. Продукт реакции экстрагирован петролейным эфиром. После отгонки растворителя выделено 0,7 *г* (50% от теорет.) вещества с т. пл. 136—138°, которое после перекристаллизации из петролейного эфира имело т. пл. 140,5—142°. Смешанная проба с двубромистым ди-α-нафтилоловом депрессии температуры плавления не имела.

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция взаимодействия между таллийорганическими соединениями типа R_2TlX с некоторыми безводными двувалентными соединениями олова на примерах бромистого дипропенилталлия (цис- и транс-изомеров), бромистого диизопропенилталлия, бромистого ди-α-нафтилталлия, хлористого дифенилталлия и хлористого ди-*p*-толилталлия.
2. Эта реакция может служить как метод синтеза оловоорганических соединений типа R_2SnX_2.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
12.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Кочешков и А. Н. Несмеянов, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, М., 1945, стр. 106; E. Krause, A. V. Grosse, Ber. 58, 1933 (1925).
2. Р. Х. Фрейдлина, А. К. Кочетков и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1948, 448; А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов и Р. И. Шепелева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1949, 584; H. Gilman, R. G. Jones, J. Amer. Chem. Soc. 61, 1513 (1939).
3. К. А. Кочешков и А. Н. Несмеянов, Ж. Русско-хим. об-ва 62, № 8—9, 1795 (1930).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 4

А. Н. НЕСМЕЯНОВ Т. П. ТОЛСТАЯ

СОЛИ *о,о′*-ДИФЕНИЛЕНФЕНИЛОКСОНИЯ

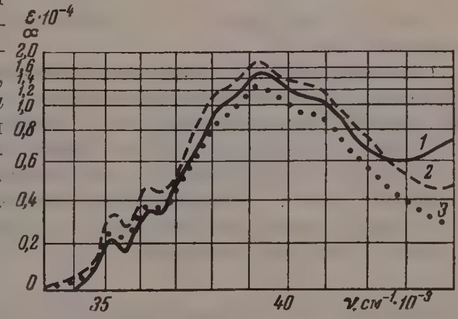
Разложением борофторида фенилдиазония в присутствии дифенилового эфира мы получили борофторид трифенилоксония [1]. Циклические ароматические оксониевые соли подобного же типа получаются легче и с лучшим выходом. Для этой цели нет необходимости пользоваться борофторидом, чтобы прийти через гетеролитическое арилирование [2] к катиону оксония. Мы нашли, что уже сульфат *о*-феноксидифенил-*о′*-диазония при разложении в водной среде образует впервые нами полученный катион *о,о′*-дифениленфенилоксония, соли которого с различными анионами мы описываем в этой статье

$$\left[\text{o-}(N^+{\equiv}N)C_6H_4{-}C_6H_4\text{-o-}O{-}C_6H_5 \right] HSO_4^- \xrightarrow[\text{в водном растворе}]{\text{нагревание}} \left[(C_6H_4)_2O^+{-}C_6H_5 \right] HSO_4^- + N_2$$

Термическое разложение йодида *о,о′*-дифениленфенилоксония приводит к разрыву цикла и образованию *о*-фенокси-*о′*-йоддифенила, что служит и доказательством структуры описываемых солей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2′-Йод-2-нитродифенил. Раствор 42,8 *г* 2′-нитро-2-аминодифенила* в 300 *мл* 20%-ной серной кислоты диазотирован концентрированным водным раствором 14 *г* $NaNO_2$. Полученный диазораствор медленно прибавлен при перемешивании и охлаждении к приготовленному заранее раствору 76 *г* йодистой меди в 500 *мл* концентрированной HJ (уд. вес. 1,53), к которому добавлено ~150 *мл* эфира. По окончании прибавления диазораствора нижний слой отделен и извлечен несколько раз эфиром, эфирный раствор промыт раствором Na_2SO_3, водой и высушен над прокаленным $CaCl_2$. По отгонке эфира получено 40,8 *г* (63% от теорет.) 2′-йод-2-нитродифенила. После перекристаллизации из 50%-ного спирта он имеет т. пл. 81—82°. По литературным данным [6]: т. пл. 81—82°.



Спектры поглощения солей *о,о′*-дифениленфенилоксония**:

1 — йодид; *2* — роданид; *3* — борофторид (растворитель — этанол; $c_M = 1 \cdot 10^{-4}$; $d = 0,5$ *см*)

* Получен по следующей схеме: *о*-нитроанилин → *о*-йоднитробензол [3] → 2,2′-динитродифенил [4] → 2′-нитро-2-аминодифенил [5].

** Спектры сняты в оптической лаборатории Института элементоорганических соединений на спектрофотометре ФП-1 конструкции В. И. Дианова — Клокова.

2-Фенокси-2′-нитродифенил. Смесь 40 *г* 2′-йод-2-нитродифенила, 30,8 *г* фенолята калия, 60 *г* фенола и 0,2 *г* порошка меди нагревалась в течение 5 час. до 150—160° (температура бани), затем 30 мин. до 180—200°. После этого реакционная смесь обработана 20%-ным раствором NaOH, щелочной раствор многократно извлечен эфиром. При перегонке в вакууме оставшегося по удалении эфира темного масла выделены фракции: фракция I с т. кип. 115—117° (1 *мм*); 8,4 *г* и фракция II с т. кип. 160—170° (1 *мм*); 15,1 *г*.

При стоянии обе фракции закристаллизовались. Первая фракция после перекристаллизации из спирта имеет т. пл. 36—37° и представляет собой 2-нитродифенил. По литературным данным [7]: т. пл. 35—37°

Найдено %: N 7,40; 7,37
$C_{12}H_9NO_2$. Вычислено %: N 7,29

Фракция II представляет собой 2-фенокси-2′-нитродифенил, выход которого составляет 42% (от теорет.). Это мелкие светло-желтые кристаллы с т. пл. 51,5—52,5° (после перекристаллизации из спирта), прекрасно растворимые в эфире, бензоле, горячем спирте, не растворимые в воде

Найдено %: С 74,13; 74,19; Н 4,59; 4,44; N 4,94; 4,99
$C_{18}H_{13}NO_3$. Вычислено %: С 74,24; Н 4,50; N 4,81

2-Фенокси-2′-аминодифенил. Смесь 15,1 *г* 2-фенокси-2′-нитродифенила, 43,5 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, 40 *мл* концентрированной соляной кислоты и 19 *мл* спирта нагревалась с обратным холодильником до слабого кипения в течение 25—30 мин., после чего внезапно началась бурная реакция и через 5—7 мин. слой нитросоединения исчез. Полученный еще теплый раствор осторожно обработан 40%-ным раствором NaOH до растворения выпадающих вначале основных солей олова и извлечен эфиром. По отгонке эфира получено 12,8 *г* (95% от теорет.) 2-фенокси-2′-аминодифенила. Это бесцветные кристаллы с т. пл. 83,5—84,5° (после перекристаллизации из спирта), очень хорошо растворимые в эфире, бензоле, горячем спирте, не растворимые в воде

Найдено %: С 82,62: 82,51; Н 5,74; 5,61; N 5,40; 5,35
$C_{18}H_{15}NO$. Вычислено %: С 82,76; Н 5,78; N 5,36

Хлористоводородная и сернокислая соли амина плохо растворимы в холодной воде.

Сернокислый 2,2′-дифениленфенилоксоний. 2 *г* 2-фенокси-2′-аминодифенила растворено при нагревании в 30 *мл* 10%-ной серной кислоты и диазотировано затем раствором 0,54 *г* $NaNO_2$ в 5 *мл* воды. Через 20 мин. после окончания диазотирования реакционная смесь осторожно нагрета на воздушной бане до прекращения выделения газа и обработана затем активированным углем. Полученный прозрачный бесцветный раствор сульфата 2,2′-дифениленфенилоксония использовался для получения солей этого катиона с другими анионами.

СОЛИ ДИФЕНИЛЕНФЕНИЛОКСОНИЯ

Все описываемые в настоящей работе соли оксония плохо растворимы в воде и получались при добавлении водных растворов неорганических солей к вышеупомянутому раствору сульфата оксония.

П и к р а т получен из 10 *мл* раствора сульфата оксония при добавлении концентрированного раствора пикриновой кислоты. Выход 0,2 *г*. Это ярко-желтые кристаллы, хорошо растворимые в горячем спирте, плохо раствори-

мые в воде, не растворимые в эфире и углеводородах. После перекристаллизации из спирта т. разл. 158—159°

Найдено %: С 60,61; 60,74; Н 3,25; 3,21; N 9,28; 9,14
$C_{24}H_{15}N_3O_8$. Вычислено %: С 60,88; Н 3,19; N 8,87

Р о д а н и д получен при добавлении концентрированного раствора роданистого калия к 10 *мл* раствора сульфата оксония. Выход 0,25 *г*. Соль очищена переосаждением абсолютным эфиром из безводного метилового спирта. Это бесцветные кристаллы с т. разложения 127—128°, умеренно растворимые в холодном спирте, хорошо в горячем, не растворимые в воде и эфире.

Найдено %: С 75,00; 74,97; Н 4,43; 4,37; S 10,25; 10,61
$C_{19}H_{13}NOS$. Вычислено %: С 75,21; Н 4,32; S 10,57

Т р и х р о м а т осажден из 6 *мл* раствора сульфата оксония прибавлением концентрированного раствора бихромата калия. Выход 0,26 *г*. После переосаждения абсолютным эфиром из нитрометана соль представляет собой ярко-оранжевые кристаллы с т. разл. 153,5—154°, прекрасно растворимые в нитрометане и не растворимые в других обычных органических растворителях и воде

Найдено %: С 53,82; 53,92; Н 3,18; 3,32; Cr 19,60; 19,64
$C_{36}H_{26}Cr_3O_{12}$. Вычислено %: С 53,61; Н 3,25; Cr 19,34

Б о р о ф т о р и д получен при добавлении концентрированного раствора борофторида натрия к 5 *мл* раствора сульфата оксония. Выход 0,35 *г*. Это белоснежные игольчатые кристаллы, хорошо растворимые в метиловом и этиловом спиртах, умеренно растворимые в воде, не растворимые в эфире. После перекристаллизации из спирта т. разл. 172,5—173°

Найдено %: С 65,11; 65,15; Н 4,09; 4,17
$C_{18}H_{13}BF_4O$. Вычислено %: С 65,12; Н 3,95

Т е т р а ф е н и л б о р а т получен из 5 *мл* раствора сульфата оксония прибавлением концентрированного водного раствора тетрафенилборнатрия. Выход 0,7 *г*. После переосаждения абсолютным эфиром из ацетона и из нитрометана соль представляет собой белые иглы с т. разл. 214—215°, не растворимые в воде и обычных органических растворителях, за исключением ацетона и нитрометана

Найдено %: С 89,24; 89,28; Н 5,93; 5,81; В 2,06; 2,06
$C_{42}H_{33}BO$. Вычислено %: С 89,32; Н 5,91; В 1,92

Х л о р о п л а т и н а т получен из 5 *мл* раствора сульфата оксония при добавлении к нему концентрированного раствора платинохлористоводородной кислоты. Выход 0,5 *г*. Это желтовато-розовые кристаллы, не растворимые в органических растворителях, очень трудно растворимые в воде. После перекристаллизации из 10%-ной соляной кислоты т.разл. 164,5—165°

Найдено %: С 48,32; 48,35; Н 3,12; 3,13; Pt 21,83; 22,02
$C_{36}H_{26}Cl_6OPt$. Вычислено %: С 48,13; Н 2,92; Pt 21,72

Ф е р р и ц и а н и д осажден из 5 *мл* раствора сульфата оксония при добавлении концентрированного раствора $K_3Fe(CN)_6$ до полноты осаждения. Выход 0,2 *г*. Соль очищена перекристаллизацией из метилового спирта. Ярко-желтые мелкие кристаллы, не растворимые в воде и обычных органических растворителях, кроме горячего метилового спирта, постепенно разлагающиеся при хранении; т. разл. ~170°

Найдено %: С 71,35; 71,48; Н 3,90; 4,05; Fe 8,03; 8,06
$C_{42}H_{27}FeN_6O_2$. Вычислено %: С 71,68; Н 3,87; Fe 7,94

Состав вещества отвечает формуле кислой соли:

$$\left[\begin{array}{l}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{array}\!\!>\overset{+}{O}\!-\!C_6H_5\right]_2 HFe(CN)_6^{2-}$$

Ферроцианид получен при добавлении концентрированного раствора $K_4Fe(CN)_6$ к 5 *мл* раствора сульфата оксония. Выход 0,5 *г*. После переосаждения ацетоном из спиртового раствора HCl соль представляет собой очень мелкие бесцветные кристаллы, голубеющие при хранении, не растворимые во всех обычных органических растворителях и в холодной воде. В горячей воде соль разлагается; т. разл. ~135°

Найдено %: С 62,28; 62,08; Н 3,80; 3,77; Fe 11,95; 12,00
$C_{24}H_{16}FeN_6O$. Вычислено %: С 62,61; Н 3,50; Fe 12,13

Состав вещества отвечает формуле кислой соли

$$\left[\begin{array}{l}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{array}\!\!>\overset{+}{O}\!-\!C_6H_5\right] H_3Fe(CN)_6^{-}$$

Нитропруссид получен при добавлении концентрированного раствора нитропруссида натрия к 5 *мл* раствора сульфата оксония. Выход 0,4 *г*. Это грязно-розовые игольчатые кристаллы, хорошо растворимые в горячей воде и горячем спирте, не растворимые в эфире и углеводородах. После двукратной перекристаллизации из спирта т. разл. 195—195,5°

Найдено %: С 69,95; 69,88; Н 3,88; 3,75; Fe 8,00; 7,86
$C_{41}H_{26}FeN_6O_3$. Вычислено %: С 69,72; Н 3,71; Fe 7,91

Перманганат получен из 5 *мл* раствора сульфата оксония при добавлении концентрированного раствора перманганата калия до полноты осаждения. Выход 0,4 *г*. После переосаждения абсолютным эфиром из абсолютного ацетона соль представляет собой блестящие темно-фиолетовые кристаллы в форме игл, прекрасно растворимые в ацетоне, не растворимые в воде, спирте, эфире. Соль обладает сильно выраженной окислительной способностью; она очень неустойчива, быстро разлагается при хранении, а от нагревания, так же как от трения и удара, сильно взрывает.

Йодид получен прибавлением концентрированного раствора KJ к 6 *мл* раствора сульфата оксония. Выход 0,31 *г*. После двукратной перекристаллизации из спирта соль представляет собой бесцветные блестящие листочки с т. разл. 137,5—138°, желтеющие на свету, прекрасно растворимые в холодном метиловом и горячем этиловом спиртах, нитрометане, ацетоне, плохо растворимые в холодной воде, не растворимые в эфире

Найдено %: С 58,36; 58,28; Н 3,70; 3,68; J 34,35; 33,95
$C_{18}H_{13}JO$. Вычислено %: С 58,10; Н 3,52; J 34,10

Термическое разложение йодида дифениленфенилоксония. 0,1 *г* йодида дифениленфенилоксония нагрето в течение нескольких минут до 140° (т. разл. 138°). Образовавшийся при этом 2-фенокси-2′-йоддифенил перекристаллизован из спирта. Это бесцветные кристаллы с т. пл. 88,5—89°, растворимые в спирте, эфире, ацетоне, не растворимые в воде

Найдено %: С 58,02; 58,05; Н 3,67; 3,62
$C_{18}H_{13}JO$. Вычислено %: С 58,10; Н 3,52

Встречный синтез 2-фенокси-2′-йоддифенила. Раствор 1,3 *г* 2-фенокси 2′-аминодифенила в 35 *мл* 20%-ной серной кислоты диазотирован разбавленным раствором 0,35 *г* $NaNO_2$. Затем прозрачный диазораствор медленно прибавлен к раствору 1,9 *г* йодистой меди в 11 *мл* 57%-ной йодистоводородной кислоты, к которому добавлено несколько миллилитров эфира.

По окончании реакции эфирный слой отделен, промыт раствором Na_2CO_3, водой и высушен над прокаленным $CaCl_2$. По отгонке эфира получено 0,9 *г* (49% от теорет.) 2-фенокси-2-'йоддифенила. После перекристаллизации из спирта т. пл. 88—89°. Смешанная проба с 2-фенокси-2'-йоддифенилом, полученным в предыдущем опыте, депрессии температуры плавления не дала.

ВЫВОДЫ

Нагреванием водного раствора сульфата *o*-фенокси-*o'*-диазония нами впервые синтезирован сульфат *o,o'*-дифениленфенилоксония, из которого путем обменных реакций получен ряд солей этого катиона и изучены их свойства.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов и Т. П. Толстая, Докл. АН СССР 117, 626 (1957).
2. Л. Г. Макарова и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1945, 617; А. Н. Несмеянов и Л. Г. Макарова, там же 1947, 213; Л. Г. Макарова и А. Н. Несмеянов, Уч. зап. МГУ 132, 109 (1950).
3. M. Busch, H. Wolbring, J. prakt. Chem. (2), 71, 374 (1905).
4. S. Sako, Mem. Coll. Eng. Kyushy Imp. Univ. 6, 263 (1932).
5. D. Purdie, J. Amer. Chem. Soc. 63, 2276 (1941).
6. L. Mascarelli, D. Gatti, M. Pirona, Gazz. chim. ital. 61, 782 (1931).
7. F. Bell, J. Kenyon, P. H. Robinson, J. Chem. Soc. 1926, 1242.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 4

Р. Х. ФРЕЙДЛИНА, Н. А. СЕМЕНОВ и А. Н. НЕСМЕЯНОВ

СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $ArCH_2CH{=}CCl_2$ и $Ar'(CH_2CH{=}CCl_2)_2$

Как было показано ранее [1, 2], 1, 1, 1-трихлорпропен и 1,1,3-трихлорпропен-1 вступают в конденсацию с бензолом и некоторыми другими ароматическими веществами в присутствии хлористого алюминия с образованием соединений строения $ArCH_2CH = CCl_2$. В настоящей работе мы продолжили синтез веществ этого типа и изучили некоторые их превращения, а также осуществили синтез ароматических соединений, содержащих две γ, γ-дихлораллильные группировки. Эти соединения могут явиться исходными веществами для разнообразных синтезов; в частности, представляет интерес выяснить возможность превращения их в арилпропионовые и фенилендипропионовые кислоты, содержащие заместители в ядре или в боковой цепи.

Так как в ряде случаев конденсация в присутствии хлористого алюминия течет слишком бурно и осложняется осмолением, мы исследовали возможность проведения реакции в присутствии других катализаторов Фриделя—Крафтса ($SnCl_4$, $ZnCl_2$, $SbCl_5$) и нашли, что в присутствии пятихлористой сурьмы конденсация проходит гладко, процесс легко регулируется, реакционная смесь гомогенна. Так, при конденсации 1,1,3-трихлорпропена-1 с толуолом в присутствии пятихлористой сурьмы был получен 3-(*p*-толил)-1,1-дихлорпропен-1 с выходом 80% от теорет.

Введение двух γ,γ-дихлораллильных групп в ароматическое кольцо проведено в одну или две стадии. Так, получение 3-(*p*-фенилен)-бис-1,1-дихлорпропена-1 может быть осуществлено, как исходя из бензола и 1,1,3-трихлорпропена-1, так и конденсацией последнего с 3-фенил-1,1-дихлорпропеном-1 в присутствии $SbCl_5$. Пара-положение двух заместителей доказано окислением щелочным марганцевокислым калием с получением терефталевой кислоты.

Взаимодействие эквимолекулярных количеств нафталина и 1,1,3-трихлорпропена-1 в среде гептана в присутствии хлористого алюминия или хлорного олова приводит к получению смеси моно- и диалкилированных продуктов. При гидролизе смеси моноалкилированных нафталинов концентрированной серной кислотой с последующим десульфированием получены 3-(β-нафтил)пропионовая и 3-(α-нафтил)пропионовая кислоты, чем доказывается строение моноалкилированных нафтилинов, как 3-(α-или β-нафтил)-1,1-дихлорпропенов-1.

При конденсации 3-(*p*-хлорфенил)-1,1-дихлорпропена-1 с 1,1,3-трихлорпропеном-1 в присутствии хлористого алюминия получено соединение состава $ClC_6H_3(CH_2CH = CCl_2)_2$. Взаимодействие 3-фенил-1,1,1,2-тетрахлорпропана с 1,1,3-трихлорпропеном-1 в присутствии $SbCl_5$ привело к получению соединения *p*-$CCl_2 = CHCH_2C_6H_4CH_2CHClCCl_3$, строение которого доказано окислением.

Было интересно выяснить, нельзя ли в изучаемой реакции заменить 1,1,3-трихлопропен-1 (или 1,1,1-трихлопропен) 1,1,1,3-тетрахлорпропаном, так как можно было ожидать, что в присутствии $AlCl_3$ или $SbCl_5$ тетрахлорпропан претерпит дегидрохлорирование с последующей конденсацией образовавшегося 1,1,3-трихлорпропена-1 с взятым ароматическим соедине-

нием. Действительно, при взаимодействии бензола с 1,1,1,3-тетрахлорпропаном в присутствии $SbCl_5$ был получен 3-фенил-1,1-дихлорпропен-1, а также 3-(*p*-фенилен)-бис-1,1-дихлорпропен-1.

Как было показано ранее [3, 4], сопряженное присоединение хлора к соединениям, содержащим $-CH=CCl_2$-группу, в среде концентрированной серной кислоты или в среде уксусной кислоты в присутствии ацетата ртути приводит к образованию α-хлоркарбоновых кислот. Мы испытали возможность применения этой реакции к 3-арил-1,1-дихлорпропенам-1. При взаимодействии 3-фенил-1,1-дихлорпропена-1 с хлором в среде ледяной уксусной кислоты при температуре 55°, кроме нейтрального продукта хлорирования по двойной связи, получена α-хлоргидрокоричная кислота с выходом ~30% от теорет. Сложнее проходит реакция в среде серной кислоты. В этом случае имеет место хлорирование ядра: из нейтральных продуктов выделен 3-(*p*-хлорфенил)-1,1-дихлорпропен-1, из кислых — β-(*p*-хлорфенил)-α-хлорпропионовая кислота. Еще сложнее течет взаимодействие с хлором 3-(*p*-толил)-1,1-дихлорпропена-1, приводя, как в среде серной или уксусной кислот, так и в смеси серного эфира и соляной кислоты, к сложной смеси продуктов. Гладко получается β-(*p*-хлорфенил)-α-хлорпропионовая кислота при хлорировании 3-(*p*-хлорфенил)-1,1-дихлорпропена-1 в среде концентрированной серной кислоты. При окислении 3-(*p*-хлорфенил)-1,1-дихлорпропена-1 разбавленной азотной кислотой получена *p*-хлоркоричная кислота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конденсация 1,1,3-трихлорпропена-1 с толуолом. В раствор 50 *г* $CCl_2=CHCH_2Cl$ в 150 *г* сухого толуола при энергичном перемешивании добавлен 1 *мл* $SbCl_5$. Реакция начинается сразу, даже при температуре ~0°, и протекает гладко с энергичным выделением хлористого водорода. По прекращении выделения хлористого водорода реакционная смесь нагрета до 60—75°, затем обработана водой. Толуольный слой отделен и высушен над хлористым кальцием. После отгонки растворителя остаток перегнан в вакууме. Выход 3-(*p*-толил)-1,1-дихлорпропена-1 54,7 *г* (80% от теорет); т. кип. 98—99° (5 *мм*); n_D^{20} 1,5450; d_4^{20} 1,1740; найдено *MR* 54,16; вычислено для $C_{10}H_{11}Cl_2$ 4F *MR* 54,05

	Найдено %:	C 60,03; 60,04;	H 4,90; 4,92;	Cl 34,96
$C_{10}H_{11}Cl_2$.	Вычислено %:	C 59,72;	H 5,01;	Cl 35,27

Строение продукта доказано окислением марганцевокислым калием в щелочной среде. Образовавшаяся терефталевая кислота идентифицирована в виде ее диметилового эфира.

Конденсация 1,1,3-трихлорпропена-1 с 3-фенил-1,1-дихлорпропеном-1. Из 112,2 *г* (0,6 *моль*) $C_6H_5CH_2CH=CCl_2$ и 29 *г* (0,2 *моль*) $CCl_2=CHCH_2Cl$ после проведения опыта, как описано в случае толуола, и отгонки избытка фенилдихлорпропена было получено 53 *г* высококипящего продукта, из которого фракционированием в вакууме выделено 43,2 *г* (73% от теорет.) *p*-$C_6H_4(CH_2CH=CCl_2)_2$ с т. кип. 152—154° (4 *мм*); n_D^{20} 1,5705; d_4^{20} 1,3328; найдено *MR* 72,93; вычислено для $C_{12}H_{10}Cl_4$5F *MR* 72,57

	Найдено %:	C 48,76; 48,61;	H 3,41; 3,50;	Cl 48,03; 47,71
$C_{12}H_{10}Cl_4$.	Вычислено %:	C 48,68;	H 3,41;	Cl 47,91

Строение этого соединения доказано окислением его щелочным марганцевокислым калием в терефталевую кислоту.

3-(*p*-Фенилен)-бис-1,1-дихлорпропен-1 может быть получен и в одну стадию из бензола и двух молей трихлорпропена, но по этому способу выход значительно ниже.

Конденсация 1,1,3-трихлорпропена-1 с нафталином. К 64 *г* нафталина (0,5 *моль*) и 30 *г* гептана было добавлено 2 *г* $AlCl_3$ и постепенно введено 58 *г* (0,4 *моль*) 1,1,3-трихлорпропена-1. После прекращения выделения хлористого водорода реакционная масса обработана водой и с водяным паром отогнан нафталин. Масло отделено, высушено над $CaCl_2$ и разогнано в вакууме. Получено 47,5 *г* (50% от теорет.) смеси 3-(α- и β-нафтил)-1,1-дихлорпропенов-1 с т. кип. 142—143° (2 *мм*); n_D^{20} 1,6250; d_4^{20} 1,2450

Найдено %: C 66,08; 65,95; H 4,46; 4,57
$C_{10}H_7CH_2CH{=}CCl_2$. Вычислено %: C 65,84; H 4,25

Пикрат имеет т. пл. 92—93° (из спирта)

Найдено %: C 48,87; 48,93; H 2,96; 3,05; Cl 15,26; 15,43
$C_{19}H_{13}O_{10}Cl_2N_3$. Вычислено %: C 48,92; H 2,81; Cl 15,21

При гидролизе концентрированной серной кислотой с последующим разбавлением гидролизата водой выпадает кристаллическая сульфокислота. Десульфированием этой кислоты при нагревании с разбавленной серной кислотой в стеклянных трубках при 175—180° в течение 3 час. получена с количественным выходом смесь нафтилпропионовых кислот. При дробной кристаллизации смеси из горячего гептана получены:

а) 2-(β-нафтил)пропионовая кислота с т. пл. 131—132°. Литературные данные [6]: т. пл. 135°

Найдено %: C 77,95; 78,00; H 6,01; 6,07
$C_{10}H_7CH_2CH_2COOH$. Вычислено %: C 77,98; H 6,04

б) 2-(α-нафтил)пропионовая кислота с т. пл. 154—155°. Литературные данные [6]: т. пл. 154—155°

Найдено %: C 78,03; 77,99; H 6,00; 6,08
$C_{10}H_7CH_2CH_2COOH$. Вычислено %: C 77,98; H 6,04

При окислении 3-нафтил-1,1-дихлорпропенов-1 марганцевокислым калием в растворе ацетона при комнатной температуре получена смесь α- и β-нафтойных кислот с т. пл. 142—143° (из гептана)

Найдено %: C 76,72; 76,69; H 4,71; 4,72
$C_{10}H_7COOH$. Вычислено %: C 76,73; H 4,68

Кроме моноалкилированных нафталинов из вышекипящего остатка выделен продукт с т. кип. 186—187° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,6263; d_4^{20} 1,3512, который кристаллизуется при охлаждении и является дважды алкилированным нафталином; выход 29,6 *г* (43% от теорет.).

Найдено %: C 56,00; 55,52; H 3,28; 3,41
$C_{16}H_{12}Cl_4$. Вычислено %: C 55,52; H 3,50

Конденсация 1,1,3-трихлорпропена-1 с 3-(*p*-хлорфенил)-1,1-дихлорпропеном-1. Из 60 *г* (0,27 *моль*) $p\text{-}ClC_6H_4CH_2CH = CCl_2$ и 23,3 *г* (0,16 *моль*) $CCl_2 = CHCH_2Cl$ в присутствии 1 *г* $AlCl_3$ получено 76 *г* смеси, из которой разгонкой в вакууме выделено 30,2 *г* исходного 3-(*p*-хлорфенил)-1,1-дихлорпропена-1 и 36 *г* (68 % от теорет.) продукта состава ClC_6H_3-$(CH_2CH = CCl_2)_2$ с т. кип. 147—148° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,5780; d_4^{20} 1,4134; найдено *MR* 77,60; вычислено для $C_{12}H_9Cl_5$F *MR* 77,42

Найдено %: C 43,29; 43,27; H 2,72; 2,74
$C_{16}H_{12}Cl_5$. Вычислено %: C 43,61; H 2,74

Конденсация 1,1,3-трихлорпропена-1 с 3-фенил-1,1,1,2-тетрахлорпропаном. В смесь 125 *г* (0,48 *моль*) $C_6H_5CH_2CHClCCl_3$ и 23,3 *г* (0,16 *моль*) $CCl_2 = CHCH_2Cl$ при перемешивании и охлаждении ледяной

водой введен 1 *мл* $SbCl_5$. По окончании выделения хлористого водорода реакционная масса обработана разбавленной соляной кислотой. Из полученного тяжелого масла выделено 40 *г* продукта конденсации, который после двукратной перегонки имел следующие константы: т. кип. 163—164° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5712; d_4^{20} 1,4499; найдено *MR* 83,18; вычислено для $C_{12}H_{10}Cl_6$4F *MR* 82,75

Найдено %: С 39,24; 39,35; Н 2,74; 2,68
$C_{12}H_{10}Cl_6$. Вычислено %: С 39,25; Н 2,75

Строение этого продукта может быть выражено формулой *p*-CCl_2 = = $CHCH_2C_6H_4CH_2CHClCCl_3$ и доказывается окислением марганцевокислым калием в присутствии водного пиридина; при этом получена терефталевая кислота и кислота строения *p*-$HOOCC_6H_4CH_2CHClCCl_3$ с т. пл. 194—195° (из бензола)

Найдено %: С 39,86; 39,94; Н 2,65; 2,66
$C_{10}H_8O_2Cl_4$. Вычислено %: С 39,77; Н 2,66

Строение этой кислоты подтверждено получением из нее терефталевой кислоты.

Кроме того, в этом опыте было получено 24 *г* нижекипящей фракции с т. кип. 143—144° (1 *мм*), представляющей собой в основном продукт дегидрохлорирования. При окислении этой смеси также образуется терефталевая кислота.

Конденсация 1,1,1,3-тетрахлорпропана с бензолом. Для проведения этой конденсации требуется значительно большее количество $SbCl_5$, чем в случае реакции бензола с 1,1,3-трихлорпропеном. Так, при взаимодействии 390 *г* (5 *моль*) бензола с 182 *г* (1 *моль*) 1,1,1,3-тетрахлорпропана потребовалось постепенно добавить 30 *г* $SbCl_5$. Реакция проводилась при 30° и только к концу реакции смесь нагрета до 65°. При этом получено исходного тетрахлорпропана 28,2 *г* и 101 *г* (54% от теорет.) 3-фенил-1,1-дихлорпропена-1 с т. кип. 93—94° (6 *мм*); n_D^{20} 1,5485; d_4^{20} 1,2027; найдено *MR* 49,44; вычислено *MR* 49,43. Литературные данные [1]: т. кип. 93—94° (6 *мм*); n_D^{20} 1,5490; d_4^{20} 1,2032. Кроме того, получено 35,5 *г* (12% от теорет.) 3-(*p*-фенилен)-бис-1,1-дихлорпропена-1 с т. кип. 152—154° (4 *мм*); n_D^{20} 1,5075; d_4^{20} 1,3328, идентичного продукту, описанному во втором опыте.

Хлорирование 3-(*p*-хлорфенил)-1,1-дихлорпропена-1 в концентрированной серной кислоте. Через смесь 40 *г* *p*-$ClC_6H_4CH_2CH = CCl_2$ и 80 *г* концентрированной H_2SO_4 в течение полутора часов при перемешивании пропускался ток хлора при температуре бани 23—25°. После выливания смеси на лед извлечением продуктов реакции эфиром и последующей обработкой эфирных вытяжек раствором соды было проведено отделение кислых продуктов от нейтральных. Кислая фракция дала 33 *г* (83% от теорет.) кристаллического продукта с т. пл. 89—92°. После перекристаллизации из гептана, затем из 20%-ного спирта т. пл. 99,5°. Литературные данные для β-(*p*-хлорфенил)-α-хлорпропионовой кислоты [5]: т. пл. 98—100°. При дегидрохлорировании этой кислоты кипячением в пиперидине получена *p*-хлоркоричная кислота с т. пл. 248° (из уксусной кислоты).

Хлорирование 3-фенил-1,1-дихлорпропена-1. а) В серной кислоте. Через смесь 60 *г* $C_6H_5CH_2CH = CCl_2$ и 120 *г* концентрированной H_2SO_4 в течение 4 час. при перемешивании пропускался ток хлора при температуре 25°. Из смеси было выделено 38,5 *г* кислых продуктов (65% от теорет.) с т. кип. 150—151° (3 *мм*). Вещество вскоре закристаллизовалось; т. пл. 67° (из гептана)

Найдено %: С 49,51; 49,69; Н 3,67; 3,71; Cl 32,37; 32,32
$C_9H_8O_2Cl_2$. Вычислено %: С 49,34; Н 3,68; Cl 32,27

Вещество, очевидно, представляет собой смесь изомерных дихлорфенилпропионовых кислот. Кроме того, в этом опыте было выделено 10 *г* нейтральных продуктов.

В другом опыте, проведенном при тех же соотношениях исходных веществ, но при длительности реакции в 1 час, было получено 18,5 *г* кислых продуктов и 46 *г* нейтральных. Из нейтральной фракции кроме исходного 3-фенил-1,1-дихлорпропена-1 выделено 21 *г* *p*-$ClC_6H_4CH_2CH=CCl_2$ с т. кип. 115—116° (6 *мм*); n_D^{20} 1,5630; d_4^{20} 1,3205, идентичного с веществом того же строения, описанным нами ранее [2].

б) В уксусной кислоте. Раствор 93,5 *г* (0,5 *моль*) $C_6H_5CH_2CH=CCl_2$ в 180 *г* ледяной уксусной кислоты насыщался хлором при 55° в течение 5 час. при перемешивании. Основным продуктом реакции в этих условиях является 1,1,1,2-тетрахлор-3-фенилпропан. Кислая фракция (28 *г*; 30% от теорет.) содержит в основном α-хлоргидрокоричную кислоту, которая была выделена и имела константы: т. кип. 130—131° (~1 *мм*); n_D^{20} 1,5410; d_4^{20} 1,2325; т. пл. 50° (из петролейного эфира). Литературные данные для кислоты $C_6H_5CH_2CHClCOOH$ [4]: т. пл. 51°.

Окисление разбавленной азотной кислотой 3-(*p*-хлорфенил)-1,1-дихлорпропена-1. Из 11,8 *г* (0,05 *моль*) 3-(*p*-хлорфенил)-1,1-дихлорпропена-1 при кипячении с разбавленной азотной кислотой (1 : 1) в течение 16 час. при непрерывном перемешивании получено 5,1 *г* непрореагировавшего исходного вещества и 4,5 *г* кислоты (50% от теорет.), которая после перекристаллизации из уксусной кислоты имела т. пл. 248° и не давала депрессии температуры плавления с заведомым образцом *p*-хлоркоричной кислоты.

ВЫВОДЫ

1. Осуществлена конденсация 1,1,3-трихлорпропена-1 с бензолом, толуолом, 3-фенил-1,1-дихлорпропеном-1, нафталином, 3-(*p*-хлорфенил)-1,1-дихлорпропеном-1 и 3-фенил-1,1,1,2-тетрахлорпропаном в присутствии $AlCl_3$ или $SbCl_5$ с получением соответствующих моно- и диалкилированных продуктов.

2. Действием хлора на 3-(*p*-хлорфенил)-1,1-дихлорпропен-1 в среде концентрированной серной кислоты с хорошим выходом получена α-хлор-*p*-хлоргидрокоричная кислота.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
13.VII.1957
Дополнения внесены
14.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и В. И. Фирстов. Докл. АН СССР **78**, 717 (1951); Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1951**, 505.
2. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Н. А. Семенов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1955**, 993.
3. А. Н. Несмеянов, В. Н. Кост и Р. Х. Фрейдлина, Докл. АН СССР **103**, № 6, 1029 (1955).
4. А. Н. Несмеянов, В. Н. Кост, Т. Т. Васильева и Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1958**, 152.
5. P. L'Ecuyer, Ch. A. Olivier, Can. J. Research. **27B**, 689 (1949).
6. А. В. Домбровский, А. П. Терентьев и А. М. Юркевич, Ж. общ. химии **1957**, 419.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 4

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Р. Х. ФРЕЙДЛИНА, Р. Г. ПЕТРОВА и. А. Б. ТЕРЕНТЬЕВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,1,1-ТРИХЛОРПРОПЕНА С СУЛЬФЕНХЛОРИДАМИ И ДВУХЛОРИСТОЙ СЕРОЙ

Действие нуклеофильных реагентов на соединения, содержащие систему связей $-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-CCl_3$, подробно изучено и течет всегда с аллильной перегруппировкой [1]. Что касается действия электрофильных реагентов на соединения этого рода, то оно менее изучено. Было найдено, что реакция 1,1,1-трихлорпропена с хлористым алюминием течет с аллильной перегруппировкой и приводит к образованию 1,1,3-трихлорпропена-1. На примере сопряженного присоединения к 1,1,1-трихлорпропену хлора в среде серной и уксусной кислот и бромноватистой кислоты было показано, что имеет место реакция присоединения против правила Марковникова по схеме:

$$CCl_3CH=CH_2+Cl_2\xrightarrow{CH_3CO_2H}CCl_3CHClCH_2OCOCH_3\rightarrow CCl_3CHClCH_2OH.$$

Ранее было высказано предположение, согласно которому в тех случаях, когда электрофильный реагент атакует средний атом приведенной выше системы, реакция течет без изомеризации [1]. В связи с этим представляет интерес исследование действия сульфенхлоридов на 1,1,1-трихлорпропен. Если реакция пойдет как электрофильное присоединение, то в соответствии с электроноакцепторным характером трихлорметильной группы можно ожидать присоединения группы RS ко второму атому системы и, следовательно, присоединения молекулы сульфенхлорида без перегруппировки. Нами изучено присоединение фенил-, бензил, 2,4-динитрофенил, 2-нитрофенилсульфенхлоридов и двухлористой серы к 1,1,1-трихлорпропену.

В случае присоединения фенилсульфенхлорида к 1,1,1-трихлорпропену основным продуктом реакции оказался 1,1,1,3-тетрахлоризопропилфенилсульфид, строение которого доказывалось следующим путем. Продукт присоединения подвергался окислению перекисью водорода в среде ледяной уксусной кислоты, при этом в процессе окисления происходило дегидрохлорирование и был выделен сульфон состава $C_9H_7Cl_3SO_2$. Этот сульфон мог иметь строение, отвечающее одной из нижеследующих формул:

$$\underset{(I)}{CCl_3-\underset{\displaystyle SO_2C_6H_5}{\underset{|}{C}}=CH_2}\qquad \underset{(II)}{CCl_2=\underset{\displaystyle SO_2C_6H_5}{\underset{|}{C}}-CH_2Cl}\qquad \underset{(III)}{CCl_3CH=CHSO_2C_6H_5}$$

$$\underset{(IV)}{CCl_2=CClCH_2-SO_2C_6H_5}$$

Решение вопроса о строении сульфона было найдено посредством обменной реакции с йодистым натрием и обратным превращением йодида

в хлорид под действием сулемы. Оказалось, что сульфон, полученный после указанных превращений, идентичен с исходным. Это могло иметь место лишь в том случае, если исходный сульфон имел строение (II), так как вещество строения (IV) в указанные реакции не вступает; вещество строения (I) должно претерпевать под действием йодистого калия аллильную перегруппировку [2], и поэтому хлорид, полученный из йодида, не мог быть идентичным с первоначальным хлоридом. Представляется маловероятным, чтобы вещество типа (III) вступало в реакцию с йодистым натрием без перегруппировки с обменом лишь одного атома хлора.

Дегидрохлорирование 1,1,1,3-тетрахлоризопропилфенилсульфида щелочью в среде этилцеллозольва приводит к смеси продуктов. Состав этой смеси сильно зависит от условий проведения реакции. При дегидрохлорировании при комнатной температуре с постепенным прибавлением щелочи в растворе этилцеллозольва после фракционирования был получен 1,1,3-трихлоризопропен-1-ил-фенилсульфид (VI). Строение этого сульфида подтверждено получением сульфона, идентичного с сульфоном (II), а также получением изотиомочевинного производного почти с количественным выходом

$CCl_3-CH=CH_2 \xrightarrow{SCl_2} CCl_3-CH(SCl)-CH_2Cl$ (IX) $\xrightarrow{KJ} (CCl_3-CH(S-)-CH_2Cl)_2$ (X)

$CCl_3-CH=CH_2 \xrightarrow{C_6H_5SCl} CCl_3-CH(SC_6H_5)-CH_2Cl$ (V) $\rightarrow CCl_2=C(SC_6H_5)-CH_2Cl$ (VI)

(VI) $\rightarrow CCl_2=C(SC_6H_5)-CH_2S-C(=NH)NH_2$

(VI) $\xrightarrow{H_2O_2} CCl_2=C(SO_2C_6H_5)-CH_2Cl$ (II) $\xrightarrow{KJ} CCl_2=C(SO_2C_6H_5)-CH_2J$ (VIII) $\xrightarrow{HgCl_2}$ (II)

В отдельных опытах, в которых строго соблюдалась нейтральная среда при дегидрохлорировании, был выделен 1,1,2-трихлорпропен-1-ил-фенилсульфид, синтезированный нами также независимым путем, взаимодействием 1,1,2-трихлор-3-бромпропена-1 и тиофенолята натрия*. При взаимодействии 1,1,1,-трихлорпропена с избытком двухлористой серы с хорошим выходом образуется 1,1,1,3-тетрахлоризопропилсульфенхлорид (IX), строение которого было доказано превращением в бис-2-(1,1,1-трихлорпропил)дисульфид (X) известного строения [3]. При проведении реакции двухлористой серы с избытком 1,1,1-трихлорпропена с небольшим выходом выделен тот же сульфенхлорид, образования сульфида при этом не наблюдалось. Единственным примером получения сульфенхлорида реакцией присоединения двухлористой серы по двойной связи является описанная Кнунянцем и сотрудниками реакция присоединения двухлористой серы к этиловому эфиру диметилакриловой кислоты [4]. Таким

* Не исключена, однако, возможность наличия примеси 1,1,1,2-тетрахлорпропилфенилсульфида в продукте присоединения.

образом как двухлористая сера, так и фенилсульфенхлорид присоединяются к 1, 1, 1-трихлорпропену с образованием α-тио-β-хлорсоединений *.

Изучение действия других сульфенхлоридов показало, что 2,4-динитро- и 2-нитрофенилсульфенхлориды не присоединяются в наших условиях к 1, 1, 1-трихлоропропену аналогично тому, как это имеет место при наличии в непредельной молекуле в α-положении к двойной связи других электроноакцепторных групп [6], например акрилонитрил, сорбиновая кислота и пр. Реакция 1, 1, 1-трихлорпропена с бензилсульфенхлоридом течет более сложно с образованием в основном дегидрохлорированного продукта присоединения.

Рассматривая реакции 1, 1, 1-трихлорпропена с двухлористой серой и 2,4-динитрофенилсульфенхлоридом, 2-нитрофенилсульфенхлоридом, следует подчеркнуть сходство во влиянии, оказываемом $—CCl_3$-группой, не содержащей двойных связей, на соседнюю двойную связь с действием других электроноакцепторных группировок, содержащих π-связи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие 1,1,1-трихлорпропена с фенилсульфенхлоридом. К раствору 80,7 *г* фенилсульфенхлорида в 150 *мл* сухого четыреххлористого углерода медленно прибавлено 150 *г* 1, 1, 1-трихлорпропена. После семичасового нагревания на водяной бане отогнан растворитель. Остаток перегнан, получено 147,5 *г* (91% от теорет.) 1, 1, 1, 3-тетрахлоризопропилфенилсульфида с т. кип. 129,5—130,5° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5940; d_4^{20} 1,4475; найдено *MR* 67,98; вычислено для $C_9H_8Cl_4S3F$ *MR* 67,70

Найдено %: С 37,56; 37,56; Н 2,85; 2,85; Cl 49,14; 49,24
$C_9H_8Cl_4S$. Вычислено %: С 37,24; Н 2,77; Cl 48,96

При окислении перекисью водорода в среде уксусной кислоты при комнатной температуре получен сульфоксид с т. пл. 81,0° (из этилового спирта)

Найдено %: С 35.31; 35,39; Н 2,71; 2,79
$C_9H_8Cl_4SO$. Вычислено %: С 35,29; Н 2,61

При проведении реакции при 100° получен сульфон с т. пл. 87,5° (из спирта)

Найдено %: С 38,13; 37,96; Н 2,12; 2,19
$C_9H_7Cl_3SO_2$. Вычислено %: С 37,86; Н 2,47

Дегидрохлорирование 1, 1, 1, 3-тетрахлоризопропилфенилсульфида. а) К 60 *г* (0,2 *моль*) 1, 1, 1, 3-тетрахлоризопропилфенилсульфида медленно прибавлен раствор 18 *г* едкого кали в 150 *мл* этилцеллозольва. Смесь оставлена при комнатной температуре на 24 часа. После разбавления водой масляный слой отделен, высушен над Na_2SO_4; получено 48 *г* сырого продукта, 5,2 *г* этой смеси нагреты 40 мин. с небольшим количеством безводного хлорного железа при температуре 60—70°. Затем промыта разбавленной соляной кислотой и высушена над хлористым кальцием. После двукратного фракционирования получено 2,1 *г*, 1, 1, 3-трихлоризопропен-1-ил-фенилсульфида с т. кип. 93,5° (0,3 *мм*); n_D^{20} 1,6120; d_4^{20} 1,3868

Найдено %: С 42,63; 42,51; Н 2,84; 2,77; Cl 41,47; 41,42
$C_9H_7Cl_3S$. Вычислено %: С 42,68; Н 2,76; Cl 42,09

---

* Продукт присоединения изопропилсульфенхлорида к метиловому эфиру акриловой кислоты рассматривается автором [5], без доказательства строения, как метиловый эфир α-хлор-β-изопропилмеркаптопропионовой кислоты. Предположение о таком порядке присоединения вызывает сомнение.

16,5 *г* сульфида окислены перекисью водорода в уксусной кислоте. Получено 11 *г* (59,5% теорет.) 1, 1, 3-трихлоризопропен-1-ил-фенилсульфона с т. пл. 88—89° (из спирта).

б) К 58 *г* 1, 1, 1, 3-тетрахлоризопропилфенилсульфида медленно прибавлен раствор 14 *г* едкого кали в этилцеллозольве, поддерживая при этом pH среды ~7, при температуре 12—14° в течение 3 час. Реакционная смесь разбавлена водой, масляный слой отделен, высушен и перегнан в вакууме на колонке. 21 *г* фракции с т. кип. 131—136° (2,5—3 *мм*) обработаны раствором 6,3 *г* тиомочевины в 55 *мл* спирта. После кипячения смеси в течение 5 мин. раствор упарен в вакууме досуха. Остаток несколько раз экстрагирован эфиром. Не растворившийся в эфире осадок 16,9 *г* представляет собой изотиомочевинное производное 1, 1, 3-трихлоризопропен-2-ил-фенилсульфида, которое идентифицировано в виде пикрата с т. пл. 171—172° (из водного спирта)

Найдено %: C 36,72; 36,89; H 2,53; 2,58; N 13,42; 13,42; Cl 13,66; 13,72
$C_{16}H_{13}O_7N_5Cl_2S_2$. Вычислено %: C 36,80; H 2,49; N 13,42; Cl 13,60

Эфирные вытяжки упарены, оставшееся масло 7,4 *г* перегнано в вакууме и получен 1, 1, 2-трихлоропропен-1-ил-фенилсульфид с т. кип. 130—130,5° (3 *мм*); n_D^{20} 1,6002; d_4^{20} 1,3780.

При окислении получен сульфон с т. пл. 95°, который идентифицирован с заведомо полученным образцом 1, 1, 2-трихлорпропен-1-ил-фенилсульфона по отсутствию депрессии пробы смешанного плавления.

Получение 1,1,2-трихлоропропен-1-ил-фенилсульфида. К 12,5 *г* 1, 1, 2-трихлор-3-бромпропена-1 медленно прибавлен раствор тиофенолята натрия в абсолютном спирте (из 6,1 *г* тиофенола и 1,3 *г* натрия). Реакционная смесь оставлена на ночь, затем нагрета 1 час на кипящей водяной бане. Спирт отогнан, масло обработано водой и экстрагировано эфиром. После отгонки эфира остаток перегнан и получено 8,1 *г* 1, 1, 2-трихлоропропен-1-ил-фенилсульфида, который после повторной разгонки имел т. кип. 109—109,5° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5998; d_4^{20} 1,3811; найдено *MR* 62,79; вычислено *MR* 62,36.

4 *г* полученного сульфида окислены перекисью водорода в уксусной кислоте. Получено 3,7 *г* 1, 1, 2-трихлорпропен-1-ил-фенилсульфона с т. пл. 95—96° из спирта.

Найдено %: C 37,87; 37,76; H 2,46; 2,50
$C_9H_7O_2SCl_3$. Вычислено %: C 37,86; H 2,46

Взаимодействие 1,1,3-трихлоризопропен-1-ил-фенилсульфона с йодистым натрием. Раствор 7 *г* 1,1,3-трихлоризопропен-1-ил-фенилсульфона и 6 *г* йодистого натрия в ацетоне кипятили 3 часа. Раствор профильтрован, разбавлен водой; при этом выпал осадок. Получено 6,5 *г* 1, 1-дихлор-3-йодизопропен-1-ил-фенилсульфона, который после переосаждения из спирта водой и последующей перекристаллизации из спирта имел т. пл. 107—108°

Найдено %: C 28,94; 28,86; H 1,70; 1,81
$C_9H_7Cl_2JSO_2$. Вычислено %: C 28,62; H 1,85

Взаимодействие 1,1-дихлор-3-йодизопропен-1-ил-фенилсульфона с сулемой. Раствор 1,5 *г* 1,1-дихлор-3-йодизопропен-1-ил-фенилсульфона и 1,5 *г* $HgCl_2$ в 20 *мл* эфира нагрет в запаянной ампуле при 100° в течение 2 час. Эфир упарен, остаток обработан водным спиртом (1 : 1), и выпавшая йодная ртуть отфильтрована. При упаривании водного спирта получено 0,5 *г* 1, 1, 3-трихлоризопропен-1-ил-фенилсульфона. После перекристаллизации из водного спирта (с углем) т. пл. 88—

90°. Проба смешанного плавления с 1, 1, 3-трихлоризопропен-1-ил-фенилсульфоном депрессии не дала.

Взаимодействие 1,1,1-трихлорпропена с бензилсульфенхлоридом. К раствору 12,3 *г* (0,05 *моль*) дибензилдисульфида и 8,5 *г* (0,06 *моль*) 1, 1, 1-трихлорпропена в 15 *мл* сухого четыреххлористого углерода прикапан раствор 4 *г* (0,06 *моль*) хлора в 35 *мл* четыреххлористого углерода. Реакционная масса нагрета 3 часа на водяной бане. После отгонки растворителя остаток перегнан. Получено 11 *г* вещества с т. кип. 158—160° (1—2 *мм*). Раствор продукта в петролейном эфире пропущен через колонку с Al_2O_3. После извлечения петролейным эфиром и отгонки растворителя остаток вновь перегнан. Собрана фракция с т. кип. 113—114° (0,3 *мм*), которая представляет собой смесь тетрахлорпропилбензилсульфида и продукта его дегидрохлорирования.

Смесь (18 *г*) дегидрохлорирована прибавлением раствора 4,5 *г* едкого кали в 35 *мл* этилцеллозольва. Получено 4,5 *г* трихлорпропенилбензилсульфида с т. кип. 136—137° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5985; d_4^{20} 1,3490; найдено *MR* 67,70; вычислено для $C_{10}H_9Cl_3S4$ϝ *MR* 66,98

Найдено %: C 45,05; 45,27; H 3,44; 3,54; Cl 40,14
$C_{10}H_9Cl_3S$. Вычислено %: C 44,99; H 3,49; Cl 39,80

Окисление сульфида перекисью водорода в уксусной кислоте идет с трудом. С небольшим выходом получен сульфон с т. пл. 96,5—97,5° (из спирта)

Найдено %: C 40,17; 40,25; H 3,08; 3,04; Cl 35,72; 35,85
$C_{10}H_9Cl_3SO_2$. Вычислено %: C 40,00; H 3,00; Cl 35,55

Взаимодействие 1,1,1-трихлорпропена с двухлористой серой. а) В избытке двухлористой серы. К 60 *г* (0,6 *моль*) двухлористой серы, охлажденной до —5—7°, прибавлено 30 *г* (0,2 *моль*) 1, 1, 1-трихлорпропена. Реакционная смесь оставлена при комнатной температуре до следующего дня. После отгонки в вакууме двухлористой серы остаток перегнан. Получено 43 *г* (86% от теорет.) 1, 1, 1,3-тетрахлоризопропилсульфенхлорида с т. кип. 83—84° (1 *мм*); n_D^{20}1,5577; d_4^{20} 1,6695; найдено *MR* 47,96; вычислено *MR* 48,46

Найдено %: C 14,20; 14,51; H 1,25; 1,19
$C_3H_3Cl_5S$. Вычислено %: C 14,50; H 1,21

б) В избытке 1, 1, 1-трихлорпропена. К 18 *г* (0,12 *моль*) 1, 1, 1-трихлорпропена прибавлено 6 *г* (0,06 *моль*) двухлористой серы. Реакционная смесь оставлена до следующего дня. При разгонке получено 1,5 *г* 1, 1, 1, 3-тетрахлоризопропилсульфенхлорида с т. кип. 83—84° (1 *мм*); выход 10%, считая на двухлористую серу. Более высококипящих продуктов не было.

Взаимодействие 1,1,1,3-тетрахлоризопропилсульфенхлорида с йодистым калием. К раствору 15 *г* 1,1,1,3-тетрахлоризопропилсульфенхлорида в 500 *мл* эфира, помещенному в делительную воронку, порциями прибавлен раствор 14 *г* йодистого калия в 250 *мл* воды и 6 *мл* концентрированной серной кислоты. Выделившийся йод удален промыванием раствором бисульфита натрия. Эфирный слой высушен хлористым кальцием, а эфир отогнан. Остаток закристаллизовался. Получено 10,5 *г* сырого продукта. Вещество промыто холодным спиртом, затем дважды перекристаллизовано из спирта; т. пл. 80—83°. Проба смешанного плавления с бис-(1, 1, 1, 3-тетрахлоризопропил)-дисульфидом [3] депрессии не дала.

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция присоединения фенил- и бензилсульфенхлоридов к 1, 1, 1-трихлорпропену. Показано, что реакция присоединения течет против правила Марковникова с образованием соединений, содержащих сульфидную группу в α-положении к — CCl_3-группе.

2. Двухлористая сера присоединяется к 1, 1, 1-трихлорпропену с образованием 1, 1, 1, 3-тетрахлоризопропилсульфенхлорида.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
13.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Л. И. Захаркин, Успехи химии 25, 665 (1956).
2. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Ф. К. Величко, Докл. АН СССР 114, 557 (1957).
3. Л. И. Захаркин и В. В. Корнева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 852.
4. И. Л. Кнунянц, М. Г. Линькова и П. Г. Игнатенок, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 54.
5. H. Brintzinger, M. Langheck, Ber. 87, 325 (1954).
6. N. Kharasch, C. Buess, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2724 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 4

И. Н. НАЗАРОВ, А. И. КУЗНЕЦОВА, Н. В. КУЗНЕЦОВ и Ю. А. ТИТОВ

ДИЕНОВЫЕ КОНДЕНСАЦИИ 1,3-ДИМЕТИЛБУТАДИЕНА С НЕСИММЕТРИЧНЫМИ ДИЕНОФИЛАМИ

При конденсациях 1-замещенных диенов с несимметричными диенофилами ориентирующее влияние заместителя в молекуле диена приводит к преимущественному образованию орто-аддуктов, а при конденсациях 2-замещенных диенов — к преимущественному образованию пара-аддуктов. Для 1,2-диметилбутадиена ориентирующее влияние метильных групп противоположно, что способствует образованию смеси структурных изомеров. Действительно, нам удалось доказать [1] наличие такой смеси при конденсациях 1,2-диметилбутадиена с производными акриловой и метакриловой кислот. В случае же 1,3-диметилбутадиена ориентирующее влияние обоих заместителей совпадает и направлено в сторону образования «несимметричных» аддуктов (I). Казалось интересным проверить, ведут ли диеновые конденсации 1,3-диметилбутадиена к образованию однородных аддуктов или при этом также образуется смесь структурных изомеров (I) и (II)

CH_3 … X … CH_3 X … CH_3

H_3C … + … → … + … —X

H_3C … H_3C

(I) (II)

Диеновые конденсации 1,3-диметилбутадиена с различными несимметричными диенофилами проводились неоднократно, но лишь в двух работах [2,3] было приведено доказательство строения полученных аддуктов. При конденсации 1,3-диметилбутадиена с акролеином [2] удалось выделить лишь соответствующий «несимметричный» аддукт (III), строение которого доказывалось по схеме:

CH_3 CHO … CH_3 … CH_3 CO_2H … CH_3 CO_2H

\+ → (150°) —CHO → (Ag_2O) → (S)

H_3C … H_3C … H_3C … H_3C

(III)

Только «несимметричный» аддукт был выделен и при реакции 1,3-диметилбутадиена с кротоновым альдегидом [2].

При конденсации 1,3-диметилбутадиена с акриловой кислотой [4] также был выделен только «несимметричный» аддукт (IV), строение которого было доказано дегидрированием в 2,4-диметилбензойную кислоту

CH_3 CO_2H … CH_3 —CO_2H … CH_3 —CO_2H

\+ → (110°) → (S)

H_3C … H_3C … H_3C

(IV)

Наконец при диеновых синтезах акриловой кислоты с другими 1,3-дизамещенными диенами (1-метил-3-фенил- и 1-фенил-3-метилбутадиенами) также удалось доказать наличие лишь «несимметричных» аддуктов [4].

Таким образом до настоящей работы в смеси аддуктов, получающихся при конденсации 1,3-дизамещенных диенов с несимметричными диенофилами. не были обнаружены «симметричные» изомеры (II).

Нами изучались конденсации 1,3-диметилбутадиена с метиловыми эфирами акриловой и метакриловой кислот, а также с акрилонитрилом.

При нагревании 1,3-диметилбутадиена с метилакрилатом при 220° в течение 2 час. была получена с выходом 60% смесь аддуктов (V) и (VI) с резким преобладанием «несимметричного» изомера (V)

CH_3 CO_2CH_3 H_3C 220° (V) (VI) CO_2CH_3 CO_2H

Аддукты дегидрировались над палладием, осажденным на угле, при 350°. Омыление продуктов дегидрирования дало смесь известных 2,4- и 3,5-диметилбензойных кислот в соотношении 26 : 1.

Конденсация 1,3-диметилбутадиена с метилметакрилатом при 220° в течение полутора часов привела к образованию с выходом 76% смеси аддуктов (VII) и (VIII), в которой также резко преобладал «несимметричный» изомер (VII)

CH_3 H_3C CO_2CH_3 220° (VII) (VIII) CO_2H HO_2C

При омылении аддуктов получена смесь жидких кислот, которая при дегидрировании над палладием, осажденным на угле, образует смесь триметилбензолов; окисление этой смеси разбавленной азотной кислотой под давлением дало смесь тримеллитовой и тримезиновой кислот в соотношении 18 : 1.

При нагревании 1,3-диметилбутадиена с акрилонитрилом при 220° в течение полутора часов была получена с выходом 74% смесь циклических нитрилов (IX) и (X) в соотношении 13 : 1

(IX)

(X)

Строение продуктов реакции доказано их дегидрированием в соответствующие ароматические нитрилы, омыление которых дало 2,4- и 3,5-диметилбензойные кислоты.

Таким образом, на примере конденсаций 1,3-диметилбутадиена с производными акриловой и метакриловой кислот нам впервые удалось доказать наряду с «несимметричными» аддуктами (I) также небольшое количество (3—7%) «симметричных» изомеров (II). Очевидно, столь малое содержание в смеси аддуктов «симметричных» изомеров и помешало предыдущим исследователям обнаружить эти соединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,3-Диметилбутадиен был получен с выходом 75% дегидратацией диметилпропенилкарбинола с бисульфатом калия. После разгонки на колонке эффективностью в 20 теоретических тарелок он имел т. кип. 76,2—76,3° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4461. Литературные данные [5]: т. кип. 75,6—76° (762 *мм*); n_D^{20} 1,4466.

Диеновые конденсации проводились при нагревании смеси диена и диенофила в металлической ампуле в присутствии 0,5—1% гидрохинона как ингибитора полимеризации.

Конденсация 1,3-диметилбутадиена с метиловым эфиром акриловой кислоты. 11,5 *г* 1,3-диметилбутадиена и 14,2 *г* метилакрилата нагревались при 220° в течение 2 час. После вакуумной разгонки было получено 14 *г* (выход 60%) смеси аддуктов (V) и (VI) с т. кип. 101—103° (25 *мм*); n_D^{20} 1,4620

Найдено %: C 71,47; 71,52; H 9,44; 9,39
$C_{10}H_{16}O_2$. Вычислено %: C 71,40; H 9,51

13 *г* смеси аддуктов дегидрировались многократным пропусканием над 20%-ным палладием на угле при 350°. Получено 11 *г* (выход 86%) продуктов дегидрирования с n_D^{20} 1,5015.

11 *г* продуктов дегидрирования омылялись кипячением в течение 2 час. с избытком 15%-ного раствора едкого натра в метаноле. Метанол отгонялся в вакууме, продукт реакции подкислялся соляной кислотой и выделившееся масло экстрагировалось эфиром. После отгонки эфира было получено 9,3 *г* (выход 92%) смеси кислот, из которой после многократных кристаллизаций из водного метанола выделено 7,8 *г* 2,4-диметилбензойной кислоты с т. пл. 125,5—126,5° и 0,3 *г* 3,5-диметилбензойной кислоты с т. пл. 163—164°. Обе кислоты не дали депрессии с заведомыми образцами. Соотношение изомеров (V) и (VI) составляет 26 : 1.

Конденсация 1,3-диметилбутадиена с метиловым эфиром метакриловой кислоты. 14,4 *г* 1,3-диметилбутадиена и 24,5 *г* метилметакрилата нагревались при 220° в течение полутора часов. После разгонки в вакууме получено 24,2 *г* (выход 76%) смеси аддуктов (VII) и (VIII) с т. кип. 103,5—106° (26 *мм*); n_D^{15} 1,4665

Найдено %: C 72,63; 72,48; H 9,96; 10,00
$C_{11}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 72,45; H 9,95

20 *г* смеси аддуктов омылялись кипячением в течение 10 час. с 50 *мл* 25%-ного водного раствора едкого натра. Продукт реакции подкислялся соляной кислотой, и выделившееся масло экстрагировалось эфиром. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получено 14 *г* (выход 76%) смеси кислот с т. кип. 156—159° (7 *мм*); $n_D^{20,5}$ 1,4804.

14 *г* смеси кислот дегидрировали многократным пропусканием над 10%-ным палладием на угле при 330°. Получено 10 *г* (выход количественный) смеси 1, 2, 4- и 1, 3, 5-триметилбензолов; n_D^{21} 1,4982.

10 *г* продуктов дегидрирования окислялись в автоклаве 300 *мл* 10%-ной азотной кислоты в течение 3 час. при температуре 200° и начальном давлении азота 40 *атм*. При этом получено 15,1 *г* (выход 86%) смеси бензолтрикарбоновых кислот. Из этой смеси кристаллизацией из 10%-ной соляной кислоты было выделено 11,8 *г* тримеллитовой кислоты с т. пл. 225—227°, которая не дала депрессии с заведомым образцом, и 0,65 *г* тримезиновой кислоты с температурой плавления выше 250°. Триметиловый эфир последней, полученный при помощи диазометана, плавился при 141—142° и не дал депрессии с заведомым образцом, полученным окислением мезитилена. Соотношение изомеров (VII) и (VIII) составляет 18 : 1.

Окисление мезитилена. 4 *г* мезитилена (т. кип. 165—166°) окислялись в автоклаве 150 *мл* 10%-ной азотной кислоты в течение 3 час. при температуре 200° и начальном давлении азота 30 *атм*. Получено 5,4 *г* (выход 77%) тримезиновой кислоты с температурой плавления выше 250°, триметиловый эфир которой, полученный при помощи диазометана, имел т. пл. 143—144°.

Конденсация 1,3-диметилбутадиена с акрилонитрилом. 7,3 *г* 1,3-диметилбутадиена, 5,3 *г* акрилонитрила и кристаллик йода нагревались при 220° в течение полутора часов. После вакуумной разгонки получено 8,9 *г* смеси аддуктов (IX) и (X) (выход 74%) с т. кип. 102—103° (24 *мм*); n_D^{24} 1,4689

Найдено %: C 80,12; 80,08; H 9,58; 9,75
$C_9H_{13}N$. Вычислено %: C 80,00; H 9,63

10 *г* смеси аддуктов дегидрировались многократным пропусканием над 10%-ным палладием на угле при 330°. Получено 9 *г* (выход 88%) продуктов дегидрирования.

6 *г* продуктов дегидрирования омылялись кипячением в течение 15 час. с 100 *мл* 10%-ного водного раствора едкого натра. Реакционная смесь экстрагировалась эфиром для удаления непрореагировавшего нитрила, водный слой подкислялся и выделившаяся смесь кислот (3,5 *г*; выход 52%) разделялась кристаллизацией из водного метанола. Было полу-

чено 2,65 *г* 2,4-диметилбензойной кислоты с т. пл. 125—125,5°, строение которой было доказано окислением в тримеллитовую кислоту, и 0,2 *г* 3,5-диметилбензойной кислоты с т. пл. 162—163°, которая не дала депрессии с заведомым образцом. Соотношение изомеров (IX) и (X) составляет 13 : 1.

Окисление 2,4-диметилбензойной кислоты. 0,5 *г* полученной в предыдущем опыте 2,4-диметилбензойной кислоты окислялись в автоклаве при помощи 20 *мл* 10%-ной азотной кислоты при 200° и начальном давлении азота 40 *атм* в течение 3 час. Получено 0,3 *г* (выход 43%) тримеллитовой кислоты с т. пл. 225—227°, которая не дала депрессии с известным образцом.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы конденсации 1,3-диметилбутадиена с метиловыми эфирами акриловой и метакриловой кислот, а также с акрилонитрилом. Во всех случаях кроме «несимметричного» аддукта (I), образующегося в резко преобладающих количествах (93—97%), доказано наличие небольших количеств (3—7%) «симметричного» изомера (II).

2. Впервые показано, что конденсация 1,3-дизамещенных бутадиенов с несимметричными диенофилами приводят к образованию смесей стуктурно-изомерных аддуктов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова и Н. В. Кузнецов, Ж. общ. химии 25, 88 (1955).
2. H. L. Holmes, K. Alcock, D. G. Demianiw, J. W. Robinson, C. E. S. Rooney, F. A. Sundberg, Canad. J. Res. 26B, 248 (1948).
3. K. Alder, W. Vogt, Liebigs Ann. Chem. 564, 120 (1949).
4. K. Alder, K. H. Decker, R. Lienau, Liebigs Ann. Chem. 570, 214 (1950).
5. N. Van Keersbilsk, Bull. Soc. chim. Belges 38, 205 (1929).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 4

И. Н. НАЗАРОВ и С. И. ЗАВЬЯЛОВ

ХИМИЯ ДИГИДРОРЕЗОРЦИНА

СООБЩЕНИЕ 1. БРОМПРОИЗВОДНЫЕ ДИГИДРОРЕЗОРЦИНА И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Как известно [1], при бромировании дигидрорезорцина (I) в хлороформе образуется неустойчивый дибромид (II), который при кипячении с водой отщепляет бромистый водород, превращаясь в 2-бромдигидрорезорцин (III). Нами найдено, что бромирование дигидрорезорцина удобнее проводить в воде, так как при этом можно получить 2-бромдигидрорезорцин с общим выходом ~60% без выделения промежуточного дибромида (II). Значительно более гладко проходит бромирование дигидрорезорцина посредством N-бромсукцинимида в четыреххлористом углероде. Хотя промежуточный продукт (V) при этом выделить не удалось, однако, очевидно, и в этом случае бромирование протекает через промежуточную стадию присоединения, сопровождающуюся отщеплением элементов сукцинимида.

Взаимодействие 2-бромдигидрорезорцина со свободным бромом или N-бромсукцинимидом приводит с высоким выходом непосредственно

к образованию 2,2-дибромдигидрорезорцина (VI), который отличается рядом интересных свойств. При непродолжительном действии щелочи на холоду или нагревании в нейтральной и кислой среде 2,2-дибромдигидрорезорцин дает 2-бромдигидрорезорцин, наряду с бромноватистой кислотой и другими неидентифицированными продуктами. При нагревании до 90—100° в присутствии следов бромистого водорода 2,2-дибромдигидрорезорцин бурно разлагается с выделением бромистого водорода и образованием смеси бромпроизводных резорцина (X) и (VII). Чистый дибромид (VI), полученный бромированием 2-бромдигидрорезорцина посредством N-бромсукцинимида, значительно более устойчив и разлагается в более жестких условиях. При бромировании вышеуказанной смеси в водной среде получен 2, 4, 6-трибромрезорцин (XI), образующийся также при бромировании резорцина тем же способом [2].

Бромпроизводные резорцина (X) и (VII) идентифицированы в виде отвечающих им метиловых эфиров (XIII) и (IV), синтезированных независимыми способами. Первый из них получен путем взаимодействия 1,2-дибромэтана с Li-производным диметилового эфира резорцина [3], второй — обработкой цинком 2, 4, 6-трибромрезорцина и последующим метилированием 4,6-дибромрезорцина (VII) [4].

Образование бромпроизводных резорцина (X) и (VII) при термическом разложении 2,2-дибромдигидрорезорцина является сложным процессом, в котором ароматизации предшествует внутри- и межмолекулярная миграции атомов брома. Весьма вероятно, что 2-бромрезорцин (X) возникает в результате перегруппировки 2,2-дибромдигидрорезорцина в 2,4-дибромдигидорезорцин (XIV) с последующим отщеплением бромистого водорода и ароматизацией

(VI) (XIV)

Аналогичная миграция атома брома известна для случая 2,2-дибромдимедона (XV), который при стоянии переходит в 2,4-дибромдимедон (XVI) [5]

(XV) (XVI)

При образовании 4,6-дибромрезорцина кроме указанных превращений, по-видимому, происходит также и межмолекулярный перенос атома брома.

При реакции монометилового эфира дигидрорезорцина (VIII) с N-бромсукцинимидом в четыреххлористом углероде получается метоксибромид (IX), идентичный продукту метилирования 2-бромдигидрорезорцина (III). В этой связи интересно отметить, что взаимодействие N-бромсукцинимида с энольным эфиром ацетоуксуного эфира (XVII) сопровождается аллильным бромированием с образованием β-метокси-γ-бромкротонового эфира (XVIII) [6]

$$CH_3C(OCH_3) = CHCOOR \rightarrow BrCH_2C(OCH_3) = CHCOOR$$

XVII XVIII

Метоксибромид (IX) необычайно чувствителен к действию различных гидролизующих агентов и омыляется очень легко под влиянием не только разбавленных кислот, но также и щелочей. Термически бромметоксикетон (IX) довольно устойчив и может быть перегнан без существенного разложения при температуре 170—180° в вакууме. Однако он энергично реагирует с металлическим натрием в присутствии метанола с образованием монометилового эфира резорцина (XII), строение которого доказано сравнением с заведомым образцом, полученным частичным метилированием резорцина [7], а также деметилированием в резорцин. Эта реакция аналогична исследованному нами ранее превращению алкилбромциклогексенонов (XIX) в метаалкилфенолы (XX) [8] и протекает, очевидно, путем аллильной миграции атома брома с последующим отщеплением бромистого водорода и ароматизацией

$R = OCH_3$ (IX) $\rightleftarrows$ ... $\rightarrow$ ... $\xrightarrow{-HBr}$ $R = OCH_3$ (XII)

R = алкил (XIX) ... R = алкил (XX)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ *

Бромирование дигидрорезорцина

1. К 11,2 *г* дигидрорезорцина в 100 *мл* воды при перемешивании по каплям добавили 16 *г* брома. Раствор кипятили 5—10 мин. до растворения образовавшегося осадка. При охлаждении выпало 11 *г* (58%) 2-бромдигидрорезорцина (III) с т. пл. 169—170° [1].

2. Смесь 1,1 *г* дигидрорезорцина и 1,8 *г* N-бромсукцинимида в 10 *мл* четыреххлористого углерода нагревали 30 мин. при 80—85°. После добавления воды осадок отфильтровали и промыли водой. Получено 1,8 *г* (95%) 2-бромдигидрорезорцина (III) с т. пл. 170—171°.

Бромирование 2-бромдигидрорезорцина

1. К 7 *г* 2-бромдигидрорезорцина (III) в 20 *мл* хлороформа и 20 *мл* воды при охлаждении льдом и перемешивании по каплям добавили 6,5 *г* брома в 10 *мл* хлороформа. Хлороформенный слой отделили и упарили в вакууме досуха. Получено 6 *г* (64%) 2,2-дибромдигидрорезорцина (VI) с т. пл. 90—91° (из четыреххлористого углерода)

Найдено %: Br 58, 85; 58, 92
$C_6H_6O_2Br_2$. Вычислено %: Br 59,3

2. Смесь 1,5 *г* 2-бромдигидрорезорцина (III) и 1,4 *г* N-бромсукцинимида в 10 *мл* четыреххлористого углерода нагревали при 70—75° в течение 20 мин. После фильтрования из маточного раствора выделили 1,6 *г* (76%) 2,2-дибромдигидрорезорцина (VI) с т. пл. 91—92° (из четыреххлористого углерода).

Превращение 2,2-дибромдигидрорезорцина в 2-бромдигидрорезорцин

1. Смесь 1,5 *г* 2,2-дибромдигидрорезорцина (VI) и 25 *мл* воды нагревали на кипящей водяной бане в течение 1 часа. При охлаждении выпало 0,5 *г* (47%) 2-бромдигидрорезорцина (III) с т. пл. 169—170°.

* При участии Л. Ф. Кудрявцевой

2. К раствору 0,5 *г* едкого натра в 10 *мл* воды при перемешивании прибавили 1,3 *г* 2,2-дибромдигидрорезорцина (VI). При подкислении разбавленной соляной кислотой выпало 0,5 *г* (52%) 2-бромдигидрорезорцина (III) с т. пл. 169—170°.

Термическое разложение 2,2-дибромдигидрорезорцина

26 *г* 2,2-дибромдигидрорезорцина (VI) в присутствии капли бромистоводородной кислоты нагревали 2 часа на кипящей водяной бане. При этом наблюдалось выделение бромистого водорода. Охлажденная смесь обработана избытком содового раствора и затем подкислена разбавленной соляной кислотой. Выпавшее масло после декантации перегнано в вакууме. Получено 8 *г* некристаллизующейся смеси бромпроизводных резорцина с т. кип. 120—130° (4 *мм*); n_D^{20}1,6290

Найдено %: Br 44,65; 45,09
$C_6H_5O_2Br$. Вычислено %: Br 42,4
$C_6H_4O_2Br_2$. Вычислено %: Br 59,7

Эта смесь при бромировании в водном растворе дала 2, 4, 6-трибромрезорцин (XI) с т. пл. 109—110° (из воды), идентичный соответствующему производному, полученному бромированием резорцина в тех же условиях [2].

При действии диазометана в эфире на смесь бромпроизводных резорцина образовались диметиловые эфиры 2-бромрезорцина (XIII) и 4,6-дибромрезорцина (IV) с температурой плавления соответственно 91—92° и 140—141°, которые были разделены фракционной кристаллизацией из метанола и петролейного эфира. Для целей идентификации диметиловый эфир 2-бромрезорцина (XIII) был синтезирован взаимодействием 1,2-дибромэтана с Li-производным диметилового эфира резорцина [3], а диметиловый эфир 4,6-дибромрезорцина (IV) получен обработкой цинком 2, 4, 6-трибромрезорцина (XI) и последующим действием CH_2N_2 на 4,6-дибромрезорцин (VII) [4].

Взаимодействие энольного эфира дигидрорезорцина с N-бромсукцинимидом

К 2,5 *г* энольного эфира дигидрорезорцина (VIII) в 10 *мл* четыреххлористого углерода постепенно при температуре не выше 40° прибавили 3,6 *г* N-бромсукцинимида. После упаривания в вакууме остаток обработали содовым раствором и выпавший осадок отфильтровали. Получено 1,9 *г* (46%) метилового эфира 2-бромдигидрорезорцина (IX) с т. пл. 94—95° (из четыреххлористого углерода)

Найдено %: Br 38,81, 38,74
$C_7H_9O_2Br$. Вычислено %: Br 39,0

Метиловый эфир 2-бромдигидрорезорцина (IX) образуется почти с количественным выходом при действии диазометана на 2-бромдигидрорезорцин (III) в эфире. В присутствии соляной кислоты на холоду или щелочи при нагревании (50—60°) метиловый эфир 2-бромдигидрорезорцина (IX) количественно омыляется в 2-бромдигидрорезорцин (III).

Взаимодействие метилового эфира 2-бромдигидрорезорцина с металлическим натрием в присутствии метанола

К 0,9 *г* раздробленного натрия в 10 *мл* бензола при перемешивании постепенно добавили 6 *г* метилового эфира 2-бромдигидрорезорцина (IX) и 1,5 *мл* метанола в 30 *мл* бензола. После стояния в течение 30 мин. при комнатной температуре смесь обработана водой. Из водного раствора при подкислении соляной кислотой и последующей экстракции хлорофор-

мом выделено 1,4 *г* (38%) монометилового эфира резорцина (XII) с т. кип. 112—115° (4 *мм*); n_D^{20} 1,5520. Полученное вещество идентифицировано сравнением с заведомым образцом (т. кип. 112—114° при 4 *мм*; n_D^{20} 1,5508) [7], полученным метилированием резорцина, а также деметилированием в резорцин 5-минутным кипячением в ксилоле с хлористым алюминием.

ВЫВОДЫ

1. При нагревании 2,2-дибромдигидрорезорцина (VI) получается смесь 2-бромрезорцина (X) и 4,6-дибромрезорцина (VII).
2. Бромирование метилового эфира дигидрорезорцина (VIII) посредством N-бромсукцинимида приводит к образованию метилового эфира 2-бромдигидрорезорцина (IX).
3. Под действием металлического натрия в присутствии метанола метиловый эфир 2-бромдигидрорезорцина (IX) превращается в монометиловый эфир резорцина (XII).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
17.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Merling, Liebigs Ann. Chem. 278, 42 (1893).
2. A. Bendedikt, Monatsh. 4, 227 (1883).
3. H. Lettre, A. Jahn, Ber. 85, 346 (1952).
4. M. Kohn, Z. Steiner, J. Organ. Chem. 12, 30 (1947).
5. E. R. Blout, V. W. Eager, D. C. Silverman, J. Amer. Chem. Soc. 68, 566 (1946).
6. D. Kostermans, Recueil trav. chim. 70, 79 (1951).
7. F. Ullmann, Liebigs Ann. 327, 115 (1903).
8. И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 200.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 4

В. Ф. КУЧЕРОВ, Г. М. СЕГАЛЬ и И. Н. НАЗАРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СТЕРЕОХИМИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 22. СТЕРЕОХИМИЯ ОКИСЛЕНИЯ СИН-Δ^4-ОКТАЛИН-1-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И КОНФИГУРАЦИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ЭТОМ ПРОДУКТОВ

Как было показано ранее [1, 2], каталитическое гидрирование Δ^4-окталинкарбоновых кислот происходит пространственно избирательно в результате присоединения водорода со стороны, противоположной экранирующим карбоксильным группам. При исследовании общих закономерностей стереохимии и конформации циклических карбоновых кислот нам казалось интересным изучить пространственную направленность окисления Δ^4-окталинкарбоновых кислот при помощи перкислот и осмиевого ангидрида, что имеет большое значение для полициклических, особенно стероидных, соединений. В качестве первого объекта для изучения стереохимии окисления была избрана описанная ранее [1] син- Δ^4-октали-1-карбоновая кислота (I), что и составляет предмет настоящего сообщения.

Оказалось, что окисление этой кислоты, так же как и ее каталитическое гидрирование, происходит пространственно избирательно и при действии перуксусной кислоты в хлороформе количественно образуется только одна кристаллическая окись (II), которая с диазометаном дает жидкий эфир (III). В соответствии с приведенными выше данными по направленности каталитического гидрирования можно считать, что окисление син-кислоты (I) происходит со стороны, противоположной аксиальной карбоксильной группе, и такое расположение окисного цикла обозначено, как α-конфигурация [3]. Несмотря на такое пространственное строение, α-окись (II) оказалась чрезвычайно склонной к лактонизации и при действии хлористого водорода в эфире или при кипячении в метаноле с хорошим выходом дает окси-γ-лактон (IV), который образуется также и при кипячении оксидоэфира (III) в водном диоксане в присутствии серной кислоты.

Такой характер раскрытия окисного цикла с образованием γ-лактона и вторичного гидроксила удалось доказать путем окисления окси-γ-лактона (IV) в кето-γ-лактон (V), при восстановлении которого по Клемменсену был получен транс-син-эфир (VI), давший при омылении описанную ранее [4] транс-син-декалин-1-карбоновую кислоту (VII). В результате более подробного изучения условий восстановления кето-γ-лактона (V) по Клемменсену в среде метанола было показано, что первой стадией этой реакции является гидрогенолиз γ-лактонного цикла, так как при менее продолжительном нагревании в качестве промежуточного продукта образуется описанный ранее [4] эфир транс-син-4-кетодекалин-1-карбоновой кислоты (VIII). На основании известных закономерностей транс-диаксиального раскрытия окисного цикла [5] можно считать, что гидроксильная группа в окси-γ-лактоне (V) занимает аксиальное положение. Такую конфигурацию гидроксила удалось доказать при изучении каталитического гидрирования кето-γ-лактона (V).

(IV) (V) $\xrightarrow{H_2(Pt)}$ (IX) т. пл. 134° ацетат-т. пл. 127°

(IV) $\xrightarrow{TsCl}$ (X) т. пл. 192°; (IX) $\xrightarrow{TsCl}$ (XII) т. пл. 200°

(X) $\xrightarrow{CH_3OH(NaHCO_3)}$ (XI) жидкость

Оказалось, что кето-γ-лактон (V) при гидрировании над Pt-катализатором дает с хорошим выходом эпимерный окси-γ-лактон (IX), который имеет заведомо экваториальное положение гидроксильной группы, так как его образование происходит в результате каталитического гидрирования пространственно затрудненной кетогруппы [6], присоединение водорода по которой может происходить только со стороны, противоположной экранирующему γ-лактонному циклу. Конфигурация гидроксильных групп в эпимерных окси-γ-лактонах (IV) и (IX) была подтверждена и их ИК-спектрами *. В соответствии с приписанными им конфигураци-

* Инфракрасные спектры оксилактонов сняты в нашей лаборатории **А. Ф. Васильевым.**

ями окси-γ-лактон (IV) имеет полосу поглощения С—О-связи при 1004 *см*$^{-1}$, характерную для аксиального положения гидроксильной группы, тогда как в эпимерном окси-γ-лактоне (IX) эта полоса расположена при 1037 *см*$^{-1}$, что отвечает экваториальному положению гидроксила [7].

Из рассмотрения моделей эпимерных окси-γ-лактонов следует, что аксильная гидроксильная группа в окси-γ-лактоне (IV) является менее экранированной, чем экваториальная группа в окси-γ-лактоне (IX), в котором может сказываться пространственное влияние лактонного кольца. Это обстоятельство удалось подтвердить при изучении алкоголиза отвечающих им тозилатов [8]. Оказалось, что тозилат (X) с аксиальным и менее экранированным расположением тозильной группы при кипячении в метаноле в присутствии бикарбоната натрия количественно переэтерифицируется с образованием метокси-γ-лактона (XI), тогда как изомерный тозилат (XII) в этих условиях не изменяется.

Реакция лактонизации α-окиси (II) не является, по-видимому, реакцией внутримолекулярного присоединения, так как она не происходит в отсутствие ионизирующих растворителей, например при кипячении в абсолютном бензоле, и первой стадией при лактонизации является транс-диаксильное раскрытие окисного цикла с образованием системы транс-декалина. В соответствии с этим присоединение хлористого водорода к оксидоэфиру (III) приводит к транс-хлоргидрину (XIII), имеющему диаксильное расположение гидроксила при C_4 и третичного атома хлора при C_{10}.

(III) — HCl / $CH_3C_6H_4SO_3H$ — (XIII), т пл. 139° — 1) Zn + CH_3COOH; 2) CrO_3 — (VIII)

(*a*) HO, (*a*) Cl, $COOCH_3$ (*a*)

Такое строение и конфигурацию хлоргидрина (XIII) удалось легко доказать тем, что при нагревании с *p*-толуолсульфокислотой он с хорошим выходом превращается в исходную окись (III), а при восстановлении цинком в уксусной кислоте [9] с последующим окислением дает описанный ранее эфир транс-син-4-кетодекалин-1-карбоновой кислоты (VIII). Эти превращения также подтверждают α-конфигурацию окисного цикла в оксидоэфире (III) и показывают, что разрыв окисного цикла при присоединении хлористого водорода происходит по связи C_{10}.

Как следует из конфигурации син-Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты (I), ее окисление осмиевым ангидридом, так же как и окисление перуксусной кислотой, должно происходить со стороны, противоположной экранирующей аксиальной карбоксильной группе. В результате реакции цис-гидроксилирования в этом случае будет получаться цис-гликоль цис-декалинового ряда (XIV), эфир которого (XV) образуется аналогичным образом при окислении син-эфира (XVI). Инфракрасный спектр эфира цис-гликоля (XV) показал наличие в нем аксиального и экваториального гидроксилов (интенсивные полосы поглощения при 1008 и 1058 *см*$^{-1}$), а цис-сочленение колец в гликолях (XIV) и (XV) удалось подтвердить рядом стереоспецифических превращений.

Оказалось, что цис-гликоль (XIV) при дегидратации с *p*-толуолсульфокислотой дает син-цис-4-кетодекалин-1-карбоновую кислоту (XVII), эфир которой (XVIII), получающийся также и при дегидратации эфира цис-гликоля (XV), отличается от описанных ранее обоих возможных изомерных эфиров транс-декалинового ряда [4]. В соответствии со своей цис-конфигурацией цис-син-кетокислота (XVII) при изомеризации соляной кислотой была превращена в транс-син-кетокислоту (XIX), давшую при

обработке диазометаном описанный ранее транс-син-кетоэфир (VIII), а цис-син-кетоэфир (XVIII) при восстановлении по Клемменсену дал известную транс-син-декалин-1-карбоновую кислоту (VII). Все эти превращения, подтверждающие конфигурацию цис-гликолей (XIV) и (XV), показывают, что их дегидратация происходит с удалением третичного гидроксила и без обращения конфигурации в месте сочленения циклов.

Рассмотренная выше стереохимия окисления син-Δ^4-окталин-1-карбо-

новой кислоты (I) перуксусной кислотой и осмиевым ангидридом может быть наглядно представлена молекулярными моделями (стр. 676).

Как видно из этих моделей, окисление в обоих случаях происходит с менее экранированной стороны, причем лактонизация α-окиси (II) приводит к транс-декалиновой системе (IV), тогда как гидроксилирование осмиевым ангидридом дает цис-гликоль цис-декалинового ряда (XIV), не способный к лактонизации вследствие пространственного удаления карбоксила и гидроксильных групп.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

α-Окись (II) и ее эфир (III)

К охлажденному до —10° раствору 5 *г* син-Δ^4 -окталин-1-карбоновой кислоты (I) в 40 *мл* сухого хлороформа прибавляли постепенно при размешивании 2,5 *мл* 90%-ной перуксусной кислоты и смесь оставили на ночь при этой температуре. Мутный раствор высушили сульфатом натрия, хлороформ отогнали в вакууме при температуре не выше 30° и кристаллический остаток промыли на фильтре смесью эфира с петролейным эфиром (2 : 1). Получено 4,9 *г* α-окиси (II) с т. пл. 121—123°, которая после кристаллизации из эфира плавится при 125—126°

Найдено %: С 67,51; 67,12; Н 8,26; 8,28
$C_{11}H_{16}O_3$. Вычислено %: С 67,32; Н 8,21

При обработке α-окиси (II) эфирным раствором диазометана количественно получается оксидоэфир (III), который имеет т. кип. 105—106° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4800; d_4^{20} 1,1310; найдено *MR* 52,84; вычислено *MR* 52,31

Найдено %; С 68,24; 68,30; Н 8,71; 8,66
$C_{12}H_{18}O_3$. Вычислено %; С 68,54; Н 8,63

Окси-γ-лактон (IV)

а) 5 *г* α-окиси (II) растворили в 30 *мл* 5%-ного водного раствора едкого кали и затем подкислили прибавлением 3 *мл* концентрированной соляной кислоты. Выделившийся кристаллический продукт экстрагировали эфиром, промыли раствором бикарбоната, водой и высушили над сульфатом натрия. После отгонки эфира кристаллический остаток промыли на фильтре смесью эфира с петролейным эфиром (1:2) и получили 4,6 *г* окси-γ-лактона (IV) с т. пл. 89—90°, который после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром (1 : 1) плавится при 90—91°

Найдено %: С 67,61; 67,66; Н 8,23; 8,13
$C_{11}H_{16}O_3$. Вычислено %: С 67,32; Н 8,21

Для получения ацетата 0,5 *г* окси-γ-лактона (IV) кипятили 2 часа со смесью 2 *мл* хлористого ацетила и 5 *мл* абсолютного бензола. После отгонки в вакууме летучих продуктов и кристаллизации остатка из смеси эфира с петролейным эфиром (3 : 1) получено 0,4 *г* ацетата окси-γ-лактона (IV) с постоянной т. пл. 129—130°

Найдено %: С 65,64; 65,57; Н 7,60; 7,42
$C_{13}H_{18}O_4$. Вычислено %: С 65,55; Н 7,62

б) В раствор 2 *г* γ-окиси (II) в 10 *мл* сухого бензола пропустили небольшое количество сухого хлористого водорода, и смесь оставили на ночь при комнатной температуре. После отгонки бензола в вакууме и кристаллизации остатка из эфира с петролейным эфиром получено 1,8 *г* окси-γ-лактона (IV) с т. пл. 89—91°, не дающего депрессии с полученным выше образцом.

в) Раствор 1 *г* α-окиси (II) в 15 *мл* метанола кипятили в течение час., метанол отгоняли в вакууме и кристаллизацией остатка из смеси эфира с петролейным эфиром получили 0,9 *г* описанного выше окси-γ-лактона (IV) с т. пл. 89—90°.

г) К смеси 10 *мл* диоксана, 2 *мл* воды и 0,2 *мл* концентрированной серной кислоты прибавили 2 *г* эфира γ-окиси (III), кипятили 2 часа, нейтрализовали содой, и после отгонки растворителей и кристаллизации получили 1,2 *г* окси-γ-лактона (IV) с т. пл. 89—90°, идентичного с описанным выше.

д) К раствору 1 *г* син-Δ^4 -окталин-1-карбоновой кислоты (I) в 6 *мл* уксусной кислоты прибавили 1,7 *мл* 30%-ной перекиси водорода, нагревали 2 часа при 100° и растворители отогнали в вакууме. Остаток экстрагировали эфиром, промыли содой, эфир отогнали, а после кристаллизации из эфира с петролейным эфиром получили 0,55 *г* окси-α-лактона (IV) с т. пл. 90—91°, не дающего депрессии с полученными выше образцами.

4-Кето-γ-лактон (V)

К раствору 5 *г* окси-γ-лактона (IV) в 70 *мл* уксусной кислоты прибавляли постепенно при размешивании и температуре 45° раствор 2,2 *г* хромового ангидрида в 140 *мл* 95%-ной уксусной кислоты и перемешивали при этой температуре еще в течение 2 час. Уксусную кислоту отогнали в вакууме, остаток растворили в 30 *мл* воды и экстрагировали бензолом. После отгонки бензола получено 4,5 *г* кето-γ-лактона (V) с т. пл. 109—110°, не изменяющего температуру плавления при кристаллизации из смеси эфира с ацетоном (3 : 1)

Найдено %: C 68,20; 68,00; H 7,25; 7,19
$C_{11}H_{14}O_3$. Вычислено %: C 68,02; H 7,26

Полученный обычным путем семикарбазон после кристаллизации из смеси метанола с хлороформом (2 : 1) плавится при 222—223°

Найдено %: N 16,56; 16,67
$C_{12}H_{17}O_3N_3$. Вычислено %: N 16,72

Восстановление 4-кето-γ-лактона (V) по Клемменсену

а) Смесь 2,0 *г* кето-γ-лактона (V), 11,5 *мл* концентрированной соляной кислоты, 8 *мл* воды, 55 *мл* метанола и 11,5 *г* амальгамированного цинка кипятили в течение 25 час., метанол отгоняли в вакууме, а продукт восстановления экстрагировали бензолом. После отгонки бензола жидкий остаток перегнали в вакууме и получили 1,7 *г* метилового эфира транс-син-декалин-1-карбоновой кислоты (VI) с т. кип. 78—79° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4774 d_4^{20} 1,0116; найдено *MR* 54,85; вычислено *MR* 54,87

Найдено %: C 73,40; 73,54; H 10,10; 10,23
$C_{12}H_{20}O_2$. Вычислено %: C 73,42; H 10,21

При омылении эфира (VI) кипячением с 20%-ным раствором едкого кали получена транс-цис-декалин-1-карбоновая кислота (VII), которая после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром (1 : 5) плавится при 125—126° и не дает депрессии с описанным ранее образцом [4].

б) Аналогично предыдущему при кипячении в течение 4 час. из 2 г кето-γ-лактона (V) получено 0,3 *г* транс-син-кетоэфира (VIII), с т. пл. 85—86°, который после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром плавится при 89—91° и не дает депрессии с описанным ранее образцом [4].

Жидкая часть после дальнейшего восстановления, перегонки и омыления дала 0,5 *г* описанной выше транс-цис-декалин-1-карбоновой кислоты (VII) с т. пл. 125—126°.

Окси-γ-лактон (IX)

Раствор 1 *г* кето-γ-лактона (V) в 20 *мл* ледяной уксусной кислоты гидрировали с окисью платины, причем гидрирование идет медленно и поглощается 1 *моль* водорода. Катализатор отфильтровали, растворитель отс

гнали в вакууме, а жидкий остаток постепенно частично закристаллизовался. Путем промывания смесью эфира с петролейным эфиром (1 : 2) и последующей кристаллизации из смеси ацетона с эфиром (1 : 2) получено 0,5 *г* чистого окси-γ-лактона (IX) с постоянной т. пл. 133—134°

Найдено %: C 67,41; 67,29; H 8,31; 8,27
$C_{11}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 67,32; H 8,21

Из жидкого остатка после хроматографирования на окиси алюминия выделено еще 0,2 *г* окси-γ-лактона (IX) и 0,15 *г* изомерного окси-γ-лактона (IV) с т. пл. 89—90°, идентичного описанному выше.

Ацетат окси-γ-лактона (IX), полученный кипячением с хлористым ацетилом в бензоле, после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром (2 : 1) имеет т. пл. 126—127° и дает сильную депрессию с описанным выше ацетатом изомерного окси-γ-лактона (IV)

Найдено %: C 65,64; 65,47; H 7,50; 7,44
$C_{13}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 65,55; H 7,62

Изомерные тозилаты (X) и (XII) и их превращение

а) К раствору 1,2 *г* окси-γ-лактона (IV) в 6 *мл* пиридина прибавляли 1,8 *г* хлорангидрида *p*-толуолсульфокислоты, и смесь оставили при комнатной температуре на 5 суток. Выделившийся кристаллический продукт отфильтровали и промыли водой. Получено 1,3 *г* тозилата (X) с т. пл. 190—192°, который после кристаллизации из ацетона плавится при 191—192°. Из маточного раствора после подкисления соляной кислотой выделено еще 0,3 *г* тозилата (X)

Найдено %: C 61,77; 61,54; H 6,30; 6,23; S 9,15; 9,04
$C_{18}H_{22}O_5S$. Вычислено %: C 61,79; H 6,33; S 9,12

К раствору 1,4 *г* тозилата (X) в 30 *мл* абсолютного метанола прибавили 1,5 *г* бикарбоната натрия, и смесь кипятили в течение 18 час. После охлаждения отфильтровали выделившуюся натриевую соль *p*-толуолсульфокислоты, метанол отогнали, а жидкий остаток перегнали в вакууме. Получено 0,65 *г* метокси-γ-лактона (XI), с т. кип. 138—140° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4918

Найдено %: C 68,33; 68,54; H 8,65; 8,60
$C_{12}H_{18}O_3$. Вычислено %: C 68,54; H 8,63

б) Аналогично предыдущему из 0,9 *г* изомерного окси-γ-лактона (IX) получено 0,95 *г* тозилата (XII), который после кристаллизации из ацетона имеет т. пл. 199—200° и дает резкую депрессию с изомерным тозилатом (X)

Найдено %: C 61,65; 61,67; H 6,23; 6,41; S 8,99; 8,98
$C_{18}H_{22}O_5S$. Вычислено %: C 61,79; H 6,33; S 9,12

Тозилат (XII) при кипячении в растворе метанола с бикарбонатом натрия в течение 18 час. не изменяется и практически нацело возвращается обратно.

Транс-хлоргидрин (XIII) и его превращения

а) Раствор 2 *г* оксидоэфира (III) в 20 *мл* абсолютного эфира насыщали при 20° сухим хлористым водородом и смесь оставили на ночь при комнатной температуре. Эфир отогнали, и жидкий остаток постепенно закристаллизовался при стоянии. После кристаллизации из эфира получено 1,6 *г* транс-хлоргидрина (XIII) с постоянной т. пл. 138—139°

Найдено %: C 58,69; 58,65; H 7,44; 7,60; Cl 14,69; 14,73
$C_{12}H_{19}O_3Cl$. Вычислено %: C 58,42; H 7,76; Cl 14,37

При нагревании 1,2 *г* транс-хлоргидрина (XIII) с *p*-толуолсульфокислотой при 130° и последующей перегонкой в вакууме получено 0,8 *г*

жидкости с т. кип. 110—111° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4830, идентичной с исходным оксидоэфиром (III), при омылении которой выделено 0,4 *г* описанного выше окси-γ-лактона (IV).

б) Смесь 0,5 *г* транс-хлоргидрина (XIII), 80 *мл* 75%-ной уксусной кислоты и 1,5 *г* цинковой пыли нагревали при 70° в течение 5 час., фильтровали, растворитель отгоняли в вакууме, остаток обрабатывали водой и экстрагировали эфиром. Полученное после отгонки эфира желтое густое масло окислили в растворе 7 *мл* уксусной кислоты 0,3 *г* хромового ангидрида при 40°, уксусную кислоту отогнали в вакууме, а остаток экстрагировали бензолом. После отгонки бензола оставшееся масло обработали эфирным раствором диазометана, эфир отогнали, и из остатка обычным путем было получено 0,15 *г* семикарбазона транс-син-кетоэфира (VIII) с т. пл. 218—220°, идентичного с заведомым образцом, описанным ранее [4].

Цис-гликоль цис-син-декалин-1-карбоновой кислоты (XIV)

К раствору 1,3 *г* син-Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты (I) в 100 *мл* абсолютного эфира прибавили 2 *г* осмиевого ангидрида, и смесь оставили при комнатной температуре на 5 дней. Эфир отогнали, остаток растворили в 100 *мл* этилового спирта, прибавили раствор 14,4 *г* сульфита натрия в 70 *мл* воды, и смесь кипятили при размешивании в течение 4 час. Выделившийся осадок отфильтровали, промыли тщательно 50%-ным этиловым спиртом, маточные растворы упарили в вакууме до объема 7 *мл* и подкислили соляной кислотой до кислой реакции на конго. Получено 1,4 *г* цис-гликоля (XIV) с т. пл. 175—177°, который после кристаллизации из воды имеет постоянную т. пл. 177—178° и содержит одну молекулу кристаллизационной воды

Найдено %: C 57,09; 57,18; H 8,48; 8,56
$C_{11}H_{18}O_4 \cdot H_2O$. Вычислено %: C 56,91; H 8,67

Метиловый эфир цис-гликоля (XV)

Из 0,7 *г* эфира син-Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты (XVI) по предыдущему получено 0,45 *г* продукта гидроксилирования с т. пл. 110—114°, обработкой которого эфирным раствором диазометана выделено 0,4 *г* эфира цис-гликоля (XV) с т. пл. 124—126°, имеющего после кристаллизации из эфира постоянную т. пл. 126—127°

Найдено %: C 63,21; 63,27; H 8,86; 8,93
$C_{12}H_{20}O_4$. Вычислено %: C 63,13; H 8,83

Этот же эфир цис-гликоля (XV) с количественным выходом получается при обработке диазометаном описанного выше цис-гликоля (XIV).

Цис-син-4-кетодекалин-1-карбоновая кислота (XVII) и ее превращения

Смесь 0,6 *г* цис-гликоля (XIV) и небольшого количества *p*-толуолсульфокислоты нагревали в вакууме (100 *мм*) при 120° в течение 15 мин., продукт дегидратации экстрагировали эфиром и после отгонки эфира получили 0,35 *г* цис-син-4-кетодекалин-1-карбоновой кислоты (XVII) с т. пл. 135—136°, имеющей после кристаллизации из эфира т. пл. 136—137°

Найдено %: C 67,19; 67,33; H 8,07; 8,11
$C_{11}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 67,32; H 8,21

С целью изомеризации 0,3 *г* цис-син-кетокислоты (XVII) кипятили в растворе 9 *мл* 15%-ной соляной кислоты в течение 10 час. После охлаждения раствора выделяется масло, постепенно затвердевающее при стоянии, и кристаллизацией из смеси эфира с петролейным эфиром (1 : 1) получено 0,2 *г* транс-син-4-кетодекалин-1-карбоновой кислоты (XIX) с т. пл. 85—86°

Найдено %: C 67,11; 67,30; H 8,24; 8,21
$C_{11}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 67,32; H 8,21

При обработке транс-син-кетокислоты (XIX) диазометаном получен метиловый эфир (VIII) с т. пл. 90—91°, идентичный с описанным ранее [4].

Эфир цис-син-4-кетодекалин-1-карбоновой кислоты (XVIII) и его превращение

Смесь 0,7 *г* эфира цис-гликоля (XV) и небольшого количества *p*-толуолсульфокислоты нагревали в вакууме (100 *мм*) при 130° в течение 15 мин. и затем перегоняли в вакууме. Получено 0,5 *г* продукта дегидратации в виде густой жидкости с т. кип. 125—130° (3 *мм*), которая постепенно нацело закристаллизовалась. После кристаллизации из петролейного эфира получено 0,4 *г* метилового эфира цис-син-4-кетодекалин-1-карбоновой кислоты (XVIII) с т. пл. 52—54°

Найдено %: С 68,65; 68,84; Н 8,57; 8,60
$C_{12}H_{18}O_3$. Вычислено %: С 68,54; Н 8,63

Этот же продукт с т. пл. 52—53° получается также при обработке диазометаном описанной выше цис-син-4-кетодекалин-1-карбоновой кислоты (XVII). Семикарбазон, полученный обычным путем, после кристаллизации из метанола имеет т. пл. 198—199°

Найдено %: С 58,39; 58,59; Н 7,89; 7,81
$C_{13}H_{21}N_3O_3$. Вычислено %: С 58,41; Н 7,92

Смесь 0,4 *г* эфира цис-син-кетокислоты (XVIII), 4 *мл* воды, 4 *мл* концентрированной соляной кислоты и 1,7 *г* амальгамированного цинка кипятили 11 час., и продукт восстановления экстрагировали эфиром. После отгонки эфира и кристаллизации остатка из смеси эфира с петролейным эфиром (1 : 5) получено 0,25 *г* транс-син-декалин-1-карбоновой кислоты (VII) с т. пл. 126—127°, не дающей депрессии с описанным ранее образцом [4].

ВЫВОДЫ

1. Изучены стереохимия окисления син-Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты (I) перуксусной кислотой и осмиевым ангидридом и стереоспецифические превращения продуктов окисления.
2. В обоих случаях окисление кислоты (I), так же как и каталитическое гидрирование, происходит с менее экранированной стороны, противоположной аксиальной карбонильной группе, приводя к α-окиси (II) и цис-гликолю (XIV).
3. Доказаны конфигурация и конформация α-окиси (II), цис-гликоля (XIV) и всех продуктов их превращения, подтвержденные ИК-спектрами, стереоспецифическими реакциями и рассмотрением молекулярных моделей.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
10.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и Г. М. Сегаль, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 559.
2. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 1091.
3. В. Ф. Кучеров, Г. М. Сегаль и И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 367.
4. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и Г. М. Сегаль, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 1215.
5. D. Barton, J. Chem. Soc. 1953, 1027; И. Н. Назаров и Л. Д. Бергельсон, Успехи химии 26, 3 (1957).
6. R. Wicker, J. Chem. Soc. 1956, 2165.
7. A. Cole, R. Jones, K. Dobriner, J. Amer. Chem. Soc. 74, 5571 (1952); H. Rosenkrantz, L. Zablow, J. Amer. Chem. Soc. 75, 903 (1953).
8. W. Hückel, H. Naab, Liebigs. Ann. 502, 136 (1933).
9. A. Fürst, R. Scotoni. Helv. chim. acta 36, 1411 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 4

В. Ф. КУЧЕРОВ, Г. М. СЕГАЛЬ и И. Н. НАЗАРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СТЕРЕОХИМИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 23. СТЕРЕОХИМИЯ ОКИСЛЕНИЯ АНТИ-Δ^4-ОКТАЛИН-1-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Как было показано в предыдущем сообщении [1], окисление син-Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты протекает пространственно избирательно со стороны, противоположной аксиальной карбоксильной группе, и при действии перуксусной кислоты образуется α-окись (I), лактонизация которой дает транс-окси-γ-лактон (II), тогда как окисление указанной кислоты осмиевым ангидридом приводит к цис-гликолю цис-декалинового ряда (III).

(a)HO H H O CO (e)HO (a)HO H COOH(a) H O H COOH(a) H

(I) (II) (III)

Представляло интерес изучить подобные реакции окисления на примере анти-Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты (IV), где экранирующее влияние экваториального карбоксила, как было показано в случае каталитического гидрирования [2], приводит только к системе транс-декалина. Несмотря на наличие более открытой двойной связи в анти-Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоте (IV), ее окисление перуксусной кислотой также происходит пространственно избирательно и приводит с выходом до 80% к одной индивидуальной α-окиси (V), которая при обработке диазометаном дает жидкий оксидоэфир (VI) *. Вследствие наличия экваториального карбоксила α-окись (V) оказалась не способной к лактонизации и при кипячении в водном диоксане в присутствии серной кислоты дает транс-гликоль (VII), который должен обладать диаксиальным расположением гидроксильных групп в соответствии с общими закономерностями транс-диаксиального раскрытия окисного цикла [3]. Подобным же образом происходит реакция и в случае оксидоэфира (VI) с образованием эфира транс-гликоля (VIII), получающегося также и при обработке транс-гликоля (VII) эфирным раствором диазометана.

Для доказательства конфигурации транс-гликоля (VII) была изучена дегидратация его эфира (VIII) с *p*-толуолсульфокислотой, причем оказалось, что при этой реакции не происходит лактонизации, а с хорошим выходом образуется описанный ранее [4] эфир транс-анти-4-кетодекалин-1-карбоновой кислоты (IX). Этот факт показывает, что в транс-гликоле (VII) имеется транс-декалиновая система с диаксиальным расположением гид-

* С целью однозначности обозначения пространственное строение всех соединений условно отнесено к той же оптической форме, что и в предыдущем сообщении [1].

(IV) т. пл 97° → CH_3COOOH → (V) т. пл. 137° → CH_2N_2 → (VI) жидкость

(IV) → H_2O (H_2SO_4), диоксан → (VII) т. пл 181°; (V) → H_2O (H_2SO_4), диоксан → (VIII) т. пл 126°

(VII) → CH_2N_2 → (VIII) → п-$CH_3C_6H_4SO_3H$ → (IX) т. пл. 68°

роксильных групп при C_4 и C_{10} и экваториальное расположение карбоксила при C_1. Такая конфигурация транс-гликоля (VII) подтверждает одновременно и α-конфигурацию окисного цикла в исходной окиси (V), образование которой происходит в результате присоединения кислорода со стороны, противоположной экваториальной карбоксильной группе. Как видно из нижеследующих молекулярных моделей, если бы исходная окись имела β-конфигурацию (X), то транс-диаксиальное раскрытие окисного цикла привело бы к транс-гликолю цис-декалинового ряда (XI) с аксиальным положением карбоксильной группы, способной легко лактонизоваться.

(V) → (VII)

(X) → (XI)

Подобным же образом со стороны, противоположной экваториальной карбоксильной группе, идет и гидроксилирование анти-Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты (IV) при помощи осмиевого ангидрида. Образующийся при этом цис-гликоль (XII) оказался не способен к лактонизации, а его эфир (XIII), получающийся также при реакции эфира анти-Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты (XIV) с осмиевым ангидридом, при дегидратации дал описанный выше эфир транс-анти-кетокислоты (IX).

Все это показывает, что в цис-гликоле (XII) имеется аксиальное положение гидроксила при C_{10}, экваториальное положение карбоксила при C_1 и транс-сочленение циклов, что может быть только в случае цис-гидроксилирования со стороны, противоположной карбоксильной группе, так

(IV) → OsO_4 → (XII) т пл 191°

(IV) → CH_2N_2 → (XIV) жидкость → OsO_4 → (XIII) жидкость → (IX)

(XII) → CH_2N_2 → (XIII)

как в противном случае образовался бы легко лактонизующийся цис-гликоль цис-декалинового ряда (XV).

(XII) (XV)

На примере описанной выше α-окиси (V) был изучен ряд превращений, связанных с раскрытием окисного цикла, показавших некоторые особенности этих реакций. Оказалось, что α-окись (V) при действии хлористого водорода в эфире с хорошим выходом дает только один транс-хлоргидрин (XVI), образующий при действии диазометана кристаллический эфир (XVII). В соответствии с диаксиальным раскрытием окисного цикла этот

(V) → HCl → (XVI) т пл 154° → CH_2N_2 → (XVII) т пл 78°

(V) → (XIX) т.пл 140° → CH_2N_2 → (XX) т.пл 91°; (XVIII)

транс-хлоргидрин (XVI) имеет диаксиальное расположение гидроксильной группы и галоида, однако его строение не аналогично описанному ранее [1] транс-хлоргидрину син-ряда (XVIII). В отличие от этого последнего транс-хлоргидрин (XVI) при нагревании с *p*-толуолсульфокислотой дает жидкую смесь хлорсодержащих продуктов дегидратации и не восстанавливается цинком в уксусной кислоте. Эти данные показывают, что транс-хлоргидрин (XVI) имеет вторичный атом хлора и его образование происходит в результате разрыва окисного цикла по связи C_4.

По-видимому, аналогично идет раскрытие окисного цикла и при кипячении α-окиси (V) в абсолютном метаноле, приводя к метоксигидрину (XIX), образующему с диазометаном кристаллический эфир (XX). Все описанные выше превращения протекают с хорошими выходами, и изомерных продуктов присоединения выделить не удалось.

Как следует из всего рассмотренного выше материала, окисление син- и анти-Δ^4-окталин-1-карбоновых кислот перуксусной кислотой приводит в обоих случаях к соответствующим α-окисям, причем α-окись син-кислоты (I) способна легко лактонизоваться с образованием окси-γ-лактона (II), тогда как α-окись анти-кислоты (V) превращается в этих условиях в транс-гликоль (VII). Эти отличия, так же как и применявшаяся ранее реакция лактонизации [5], были с успехом использованы для доказательства конфигурации цис-аддукта (XXI), образующегося с хорошим выходом при конденсации транс-1,2-диметилбутадиена с метилакрилатом при комнатной температуре.

(XXI) жидкость — KOH → (XXII) т.пл. 81° — CH_3COOH, HCl → (XXIII) т.пл. 80°

(XXII) — CH_3COOOH → (XXIV) т.пл. 128° → (XXV) т.пл. 75°

В соответствии с общими пространственными закономерностями диенового синтеза цис-аддукт (XXI) должен иметь аксиальное положение карбоксильной группы, благодаря чему получающаяся при его омылении цис-2,3-диметил-Δ^3-циклогексен-1-карбоновая кислота (XXII) легко лактонизуется с образованием γ-лактона (XXIII). Аналогично идет и окисление цис-кислоты (XXII) перуксусной кислотой. Тот факт, что получающаяся при этом α-окись (XXIV) оказалась способной легко лактонизоваться с образованием окси-γ-лактона (XXV), однозначно доказывает цис-конфигурацию исходной кислоты (XXII), обладающей аксиальным расположением карбоксила при C_1, и α-конфигурацию окиси (XXIV), так как только в этом случае будет иметь место подобная лактонизация.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

α-Окись (V) и ее эфир (VI). К раствору 5 *г* анти-Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты (IV) в 50 *мл* сухого хлороформа прибавили при 0° и перемешивании 3,8 *мл* 85%-ной перуксусной кислоты, и смесь оставили на ночь при этой температуре. Мутный раствор высушили сульфатом натрия, хлороформ отогнали в вакууме, и кристаллический остаток промыли на фильтре смесью эфира с петролейным эфиром (1 : 1). Получено 4,15 *г* α-окиси (V) с т. пл. 133—135°, которая после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром (2 : 1) имеет постоянную т. пл. 136—137°

Найдено %: C 67,05; 67,15; H 8,15; 8,08
$C_{11}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 67,32; H 8,21

Эфирный раствор 4*г* α-окиси (V) обработали избытком диазометана, эфир отогнали и после двукратной перегонки в вакууме получено 3,8 *г* оксидоэфира (VI) с т. кип. 103—105° (2 *мм*); n_D^{20}1,4860; d_4^{20}1,1325; найдено *MR* 53,21; вычислено *MR* 52,31

Найдено %: C 68,35; 68,31; H 8,58; 8,60
$C_{12}H_{18}O_3$. Вычислено %: C 68,54; H 8,63

Транс-гликоль (VII). Смесь 0,7 *г* α-окиси (V), 10 *мл* диоксана, 1 *мл* воды и 3 капли серной кислоты кипятили 2 часа, кислоту нейтрализовали бикарбонатом, растворитель отогнали в вакууме, и жидкий остаток закристаллизовался при обработке эфиром. После двукратной кристаллизации из смеси ацетона с эфиром (1 : 1) получено 0,4 *г* транс-гликоля (VII) с постоянной т. пл. 180—181°

Найдено %: C 61,67; 61,83; H 8,50; 8,48
$C_{11}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 61,67; H 8,47

Метиловый эфир транс-гликоля (VIII) и его превращение. По описанной выше методике смесь 0,8 *г* оксидоэфира (VI), 10 *мл* диоксана, 1 *мл* воды и небольшого количества серной кислоты кипятили 2 часа, нейтрализовали бикарбонатом, отогнали растворитель в вакууме и кристаллический остаток промыли на фильтре смесью эфира с петролейным эфиром (1 : 2). Получено 0,7 *г* эфира транс-гликоля (VIII) с т. пл. 123—125°, который после кристаллизации из эфира имеет постоянную т. пл. 125—126°

Найдено %: C 63,17; 63,16; H 8,77; 8,89
$C_{12}H_{20}O_4$. Вычислено %: C 63,13; H 8,83

Этот же эфир транс-гликоля (VIII) количественно получается при обработке транс-гликоля (VII) эфирным раствором диазометана.

С целью дегидратации 1 *г* эфира транс-гликоля (VIII) нагревали в вакууме (100 *мм*) при 120° в течение 15 мин. в присутствии небольшого количества *p*-толуолсульфокислоты, и продукт реакции перегоняли в вакууме. Получено 0,5 *г* жидкости с т. кип. 120—125° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4970, которая при стоянии закристаллизовалась. Кристаллизацией из смеси эфира с петролейным эфиром выделено 0,4 *г* эфира транс-анти-4-кетодекалин-1-карбоновой кислоты (IX) с т. пл. 67—68°, не давшего депрессии с описанным ранее образцом [4].

Цис-гликоль (XII). К раствору 1,3 *г* анти-Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты (IV) в 100 *мл* абсолютного эфира прибавили 2 *г* осмиевого ангидрида, и смесь оставили на 5 дней при комнатной температуре. Эфир отогнали, остаток растворили в 100 *мл* этилового спирта, прибавили раствор 14,4 *г* сульфита натрия в 70 *мл* воды и кипятили в течение 4 час. Выделившийся осадок отфильтровали, промыли 50%-ным спиртом, маточный раствор упарили в вакууме, и кристаллический остаток извлекли

абсолютным метанолом. После отгонки метанола получено 1,2 *г* цис-гликоля (XII), имеющего после кристаллизации из ацетона постоянную т. пл. 190—191°

Найдено %: C 61,90; 61,78; H 8,49; 8,44
$C_{11}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 61,67; H 8,47

Ацетонат этого гликоля, полученный обычным путем, после кристаллизации из ацетона плавится при 187—188°

Найдено %: C 66,04; 66,17; H 8,55; 8,62
$C_{14}H_{22}O_4$. Вычислено %: C 66,07; H 8,72

Метиловый эфир цис-гликоля (XIII) и его превращение. 0,8 *г* цис-гликоля (XII) обработали эфирным раствором диазометана, и после отгонки эфира получили жидкий эфир цис-гликоля (XIII), который не удается перегнать в вакууме. Этот же эфир получается и при реакции эфира анти-Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты (XIV) с осмиевым ангидридом по описанной выше методике. Соответствующий ацетонат получается при кипячении эфира цис-гликоля (XIII) в ацетоне, имеет после кристаллизации из петролейного эфира т. пл. 82—83°

Найдено %: C 67,58; 67,51; H 9,04; 9,04
$C_{15}H_{24}O_4$. Вычислено %: C 67,42; H 9,01

Для дегидратации 0,5 *г* жидкого эфира цис-гликоля (XIII) нагревали в вакууме при 120° в течение 15 мин. в присутствии небольшого количества *p*-толуолсульфокислоты, и после перегонки из смеси эфира с петролейным эфиром выделили 0,2 *г* описанного выше метилового эфира транс-анти-4-кетодекалин-1-карбоновой кислоты с т. пл. 66—68°.

Транс-хлоргидрин (XVI) и его эфир (XVII). Раствор 2 *г* α-окиси (V) в 20 *мл* абсолютного эфира насытили при комнатной температуре сухим хлористым водородом и оставили на ночь. Эфир отогнали, и жидкий остаток постепенно закристаллизовался при обработке петролейным эфиром. После кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром получено 1,2 *г* транс-хлоргидрина (XVI) с т. пл. 153—154°

Найдено %: C 56,87; 56,85; H 7,43; 7,43; Cl 15,44; 15,10
$C_{11}H_{17}O_3Cl$. Вычислено %: C 56,75; H 7,36; Cl 15,23

При обработке транс-хлоргидрина (XVI) эфирным раствором диазометана количественно получается его метиловый эфир (XVII), который после кристаллизации из петролейного эфира с небольшим количеством эфира плавится при 77—78°

Найдено %: C 58,50; 58,55; H 7,70; 7,75; Cl 14,17; 14,35
$C_{12}H_{19}O_3Cl$. Вычислено %: C 58,42; H 7,76; Cl 14,37

Транс-хлоргидрин (XVI) при нагревании с *p*-толуолсульфокислотой дает смесь хлорсодержащих продуктов дегидратации, а при восстановлении цинковой пылью в растворе уксусной кислоты возвращается без изменения.

Транс-метоксигидрин (XIX) и его эфир (XX). Раствор 1 *г* α-окиси (V) в 20 *мл* абсолютного метанола кипятили в течение 3 час., метанол отогнали в вакууме, и после кристаллизации остатка из смеси эфира с петролейным эфиром получено 0,8 *г* транс-метоксигидрина с т. пл. 139—140°

Найдено %: C 63,12; 63,23; H 8,82; 8,98
$C_{12}H_{20}O_4$. Вычислено %: C 63,13; H 8,83

При обработке эфирным раствором диазометана количественно получается соответствующий эфир (XX), который после кристаллизации из

смеси эфира с петролейным эфиром (1 : 3) имеет постоянную т. пл. 90—91°

Найдено %: C 64,58; 64,71; H 9,20; 9,19
$C_{13}H_{22}O_4$. Вычислено %: C 64,43; H 9,15

Конденсация транс-1,2-диметилбутадиена с метилакрилатом. Смесь 11,9 *г* транс-1, 2,-диметилбутадиена [6], 10,3 *г* метилакрилата и 10 *мл* абсолютного бензола оставили при комнатной температуре на 10 месяцев, после чего растворитель отогнали и остаток перегнали в вакууме. Получено 12,2 *г* цис-аддукта (XXI) с т. кип. 87—89° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4660

Найдено %: C 71,71; 71,76; H 9,41; 9,55
$C_{10}H_{16}O_2$. Вычислено %: C 71,45; H 9,57

Цис-2,3-диметил-Δ^3-циклогексен-1-карбоновая кислота (XXII). Смесь 10,5 *г* цис-аддукта (XXI) и 60 *мл* 20%-ного водного раствора едкого кали кипятили в течение 3 час., раствор профильтровали с углем и подкислили соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выделившийся жидкий продукт экстрагировали эфиром, высушили сульфатом натрия и эфир отогнали. Оставшееся масло при охлаждении постепенно закристаллизовалось и после кристаллизации из петролейного эфира получено 4 *г* цис-кислоты (XXII), с т. пл. 75—77°, которая при повторной кристаллизации имеет постоянную т. пл. 80—81°

Найдено %: C 69,90; 69,73; H 9,02; 9,20
$C_9H_{11}O_2$. Вычислено % C 70,03; H 9,15

γ-Лактон (XXIII). Раствор 0,5 *г* цис-кислоты (XXII) в 5 *мл* уксусной кислоты, насыщенной хлористым водородом, нагревали при 60° в течение 1 часа, и уксусную кислоту отогнали в вакууме. Жидкий остаток растворили в эфире, промыли раствором соды, и после отгонки эфира получили 0,35 *г* γ-лактона (XXIII) с т. пл. 77—78°, который после кристаллизации из эфира плавится при 79—80°, не реагирует с диазометаном и дает сильную депрессию с исходной цис-кислотой (XXII)

Найдено %: C 69,85; 69,71; H 9,08; 9,04
$C_9H_{14}O_2$. Вычислено %: C 70,03; H 9,15

Окисление цис-2,3-диметил-Δ^3-циклогексен-1-карбоновой кислоты (XXII). К раствору 3 *г* цис-кислоты (XXII) в 25 *мл* сухого хлороформа прибавили при охлаждении и перемешивании 2 *мл* 90%-ной перуксусной кислоты, и смесь оставили на ночь при комнатной температуре. Хлороформ отогнали в вакууме, и остаток постепенно частично закристаллизовался при стоянии. Кристаллический продукт отфильтровали, промыли смесью эфира с петролейным эфиром (1 : 3), причем получено 1,1 *г* α-окиси (XXIV) с т. пл. 123—125°, которая после кристаллизации из эфира плавится при 127—128°

Найдено %: C 63,22; 63,13; H 8,31; 8,25
$C_9H_{11}O_3$. Вычислено %: C 63,51; H 8,29

Жидкий продукт реакции, остающийся после выделения α-окиси (XXIV), частично закристаллизовался при дальнейшем стоянии; его отфильтровали и промыли смесью эфира с петролейным эфиром (1 : 5). Получено 1,0 *г* окиси-γ-лактона (XXV) с т. пл. 69—71°, который после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром (1 : 2) имеет т. пл. 74—75° и не реагирует с диазометаном

Найдено %: C 63,44; 63,60; H 8,35; 8,22
$C_9H_{14}O_3$. Вычислено %: C 63,51; H 8,29

Этот же окси-γ-лактон (XXV) легко получается также при кипячении α-окиси (XXIV) в водном диоксане или метаноле.

ВЫВОДЫ

1. Исследована стереохимия окисления анти-Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты (IV) при помощи перуксусной кислоты и осмиевого ангидрида.

2. На основании изучения стереоспецифических реакций превращения и рассмотрения молекулярных моделей показано, что окисление в обоих случаях идет со стороны, противоположной экваториальной карбоксильной группе, что позволяет получать α-окись (V), а также изомерные гликоли транс-декалинового ряда (VII) и (XII).

3. Осуществлена конденсация транс-1,2-диметилбутадиена с метилакрилатом и доказана конфигурация образующегося цис-аддукта (XXI) путем лактонизации и окисления перуксусной кислотой.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
10.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Кучеров, Г. М. Сегаль и И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 673.
2. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и Г. М. Сегаль, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 559.
3. D. Barton, J. Chem. Soc. 1953, 1027; И. Н. Назаров и Л. Д. Бергельсон, Успехи химии 26, 3 (1957).
4. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и Г. М. Сегаль, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 1215.
5. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 951.
6. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова и Н. В. Кузнецов, Ж. общ. химии 25, 88 (1955); P. Abelmann, Ber. 43, 1574 (1910).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 4

М. М. ШЕМЯКИН, Л. И. ДЕНИСОВА и Е. С. ЧАМАН

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ α-ЗАМЕЩЕННЫХ α-АМИНОКИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 5. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ α,α-ДИАМИНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

До последнего времени α,α-диаминокарбоновые кислоты являлись мало или совсем недоступными веществами. Только представители группы N,N′-диацильных производных этих соединений могут быть довольно легко получены действием амидов кислот или соответствующих нитрилов на α-кетокислоты [1—13] (исключения см. [4, 8, 9, 14, 15]). Несколько других описанных в литературе приемов получения производных α,α-диаминокислот (в частности, β-галоидозамещенных) были пока использованы для синтеза лишь отдельных представителей этих соединений [4, 8, 16—19].

Мы считали, что недавно предложенный нами [20—23] путь введения различных заместителей в α-положение α-аминокислот через оксазолиноны (II) и 4-бромоксазолиноны (III) может быть применен и для введения в их молекулы второй аминогруппы. Действительно, оказалось, что этот путь позволяет легко получать в виде производных разнообразные α,α-диаминокислоты, многие из которых тем самым становятся вполне доступными соединениями

HCR — COOH (с группой $NHCOC_6H_5$ при HCR) (I) $\xrightarrow{Ac_2O}$ HCR — CO, N=C(C_6H_5)—O (оксазолиноновый цикл) (II) $\xrightarrow{Br_2}$ BrCR — CO, N=C(C_6H_5)—O (III)

(III) $\xrightarrow{2R'R''NH}$ R′R″N — CR — CONR′R″ (с группой $NHCOC_6H_5$ при CR) (IV)

(III) $\xrightarrow{R'''OH}$ BrCR — COOR‴ (с группой $NHCOC_6H_5$ при CR) (V) $\xrightarrow{R'R''NH}$ R′R″N — CR — COOR‴ (с группой $NHCOC_6H_5$ при CR) (VI)

Было установлено, что если амин, применяемый для реакции (например анилин, бензиламин, пиперидин), достаточно быстро реагирует с оксазолиноновым кольцом*, то таким амином можно действовать непосредственно на промежуточный бромоксазолинон (III), получая в ряде случаев с довольно высокими выходами соответствующие амиды α-амино-α-ациламинокарбоновых кислот типа (IV). См. схему (I)→(II)→(III)→(IV), а также табл. 1 и 2.

Если же применяемый амин (дибензиламин, дибутиламин и др.) раскрывает оксазолиноновое кольцо медленно, то наблюдаются побочные реакции (полимеризация, осмоление), что приводит к падению выхода ко-

* Способность аминов раскрывать оксазолиноновое кольцо была изучена на примере 2-фенилоксазолинона-5.

нечного соединения (IV), а иногда последнее вообще не удается выделить в индивидуальном виде (см. табл. 1). В таких случаях, перед тем как действовать амином, необходимо раскрыть оксазолиноновое кольцо при помощи другого реагента. Так, действуя на промежуточный бромоксазолинон (III) сначала одним молем какого-либо спирта (или меркаптана) и лишь

Таблица 1

Взаимодействие аминов с 2-фенилоксазолиноном-5 и 4-бром-2-фенилоксазолиноном-5

Амин	Взаимодействие с 2-фенилоксазолиноном-5		Взаимодействие с 4-бром-2-фенилоксазолиноном-5	
	условия реакции	выход амида гиппуровой кислоты в %	условия реакции	выход соединения (IV) в %
Анилин	25°; 10 мин. (в среде дихлорэтана)	98	См. опыт 1	76
Бензиламин	То же	94	» » 1	52
Пиперидин	» »	60	» » 4	30
Дибензиламин	» »	23	» » 2	17
Дибутиламин	» »	0	25°; 1 час.	0
Ди-(изоамил)-амин	» »	0	То же	0

затем амином, можно синтезировать с удовлетворительными выходами соответствующие эфиры α-амино-α-ациламинокарбоновых кислот (VI). Естественно, что эти соединения могут быть получены и с теми аминами (анилином, бензиламином, пиперидином и др.), которые применимы для синтеза амидов типа (IV). См. схему (I)→ (II) → (III) → (V) → (VI) и табл. 2.

Следует отметить, что в отдельных случаях описанная реакция сопровождается вторичными превращениями. Например при действии на бромоксазолинон (III; R = H) сначала метиловым или бензиловым спиртом, а затем α-аминопиридином, первично образующееся соединение типа (VI) циклизуется в результате внутримолекулярного отщепления спирта в соединение (VII) (ср. [24, 25])

N N
HC—CO (VII)
$NHCOC_6H_5$

Существует еще одна возможность синтеза замещенных α,α-диаминокарбоновых кислот, выясненная нами в процессе изучения свойств α-окси-α-ациламинокислот (VIII). Было установлено, что последние способны превращаться при нагревании с амидами кислот в α,α-ди-(ациламино)-кислоты (IX), несколько представителей которых (см. табл. 2) и было синтезировано этим путем

$$\underset{\text{(VIII)}}{R{-}\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle NHCOR'}{C}}{-}COOH} \xrightarrow{R''CONH_2} \underset{\text{IX}}{R{-}\overset{\displaystyle NHCOR''}{\underset{\displaystyle NHCOR'}{C}}{-}COOH}$$

Таблица 2

Синтезированные производные α,α-диаминокарбоновых кислот

№ соединения	Формула соединения	Т. пл. в °С и растворитель для крист.	Выход* в %	Найдено в %			Вычислено в %		
				C	H	N	C	H	N
1	$BzNHCHCONHCH(CH_3)_2$ $NHCH(CH_3)_2$	133—134 50% MeOH	23	64,71	8,04	15,53	64,95	8,36	15,15
2	$BzNHCHCONHCH_2C_6H_5$ $NHCH_2C_6H_5$	146—147 MeOH	52	73,61	6,16	11,27	73,97	6,21	11,29
3	$BzNHCHCON(CH_2C_6H_5)_2$ $N(CH_2C_6H_5)_2$	150—151 EtOH	17	79,91	6,58	7,76	80,26	6,37	7,59
4	$BzNHCHCONHC_6H_5$ NHC_6H_5	163—164 MeOH	76	72,97	5,53	11,95	73,05	5,54	12,17
5	$BzNHCHCONHC_6H_4OCH_3$-*n* $NHC_6H_4OCH_3$-*n*	162—164 EtOH	55	68,09	5,80	10,63	68,13	5,72	10,36
6	$BzNHCHCONC_5H_{10}$ NC_5H_{10}	139—140 MeOH	30	69,39	8,10	12,65	69,27	8,26	12,76
7	$BzNHC(CH^3)CONHC_6H_5$ NHC_6H_5	150—152 MeOH	8	73,54	5,89	12,11	73,51	5,89	11,72
8	$BzNHCHCOOCH_2C_6H_5$ $N(C_2H_5)_2$	58—59 50% MeOH	51	70,30	6,88	8,45	70,56	7,11	8,23
9	$BzNHCHCOOCH_2C_6H_5$ $N(C_4H_9$-*n*$)_2$	63—65 50% MeOH	32	73,01	7,77	7,16	72,69	8,13	7,07
10	$BzNHCHCOOCH_2C_6H_5$ $N(C_5H_{11}$-*i*$)_2$	53—55 50% MeOH	21	73,61	8,24	6,61	73,55	8,55	6,6
11	$BzNHCHCOOCH_2C_6H_5$ $NHCH_2C_6H_5$	118—119 MeOH	29	73,71	5,68	—	73,80	5,95	—
12	$BzNHCHCOOCH_3$ NHC_6H_5	125—126 EtOH	37	67,70	5,78	9,61	67,59	5,67	9,8
13	$BzNHCHCOOC(CH_3)_3$ NHC_6H_5	155—156 MeOH	68	69,90	6,71	8,63	69,91	6,79	8,5
14	$BzNHCHCOOCH_2C_6H_5$ NHC_6H_5	156—157 MeOH	29	73,24	5,59	7,65	73,31	5,59	7,7
15	$BzNHCHCOOCH_2C_6H_5$ NC_5H_{10}	76—79 70% MeOH	30	71,32	7,13	8,00	71,56	6,86	7,9
16	$BzNHCHCOSC_6H_5$ $NHCH_2C_6H_5$	166—167 EtOH	25	70,42	5,41	7,61	70,20	5,35	7,4
17	$BzNHCHCOOH$ $NHBz$	216—217 EtOH	60	64,51	4,69	9,27	64,42	4,39	9,3
18	$BzNHCHCOOH$ $NHCOOC_2H_5$	183—184 EtOH	88	54,26	5,29	10,45	54,13	5,30	10,5
19	$BzNHC(CH_3)COOH$ $NHBz$	175—176 EtOH (ср. [3])	43	65,34	5,06	8,98	65,37	5,16	8,

* У соединений № 1—16 выходы рассчитаны на половинное количество исходного оксазолинона, так как вторая половина последнего не подвергается бромированию, превращаясь в бромгидрат.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Получение соединений № 1, 2, 4 и 7. К раствору 0,03 *моль* 2-фенилоксазолинона-5 (или 2-фенил-4-метилоксазолинона-5) (II) в 30 *мл* дихлорэтана приливают по каплям раствор 0,016 *моль*

брома в 10 *мл* дихлорэтана. Выпавший бромгидрат исходного оксазолинона быстро отфильтровывают и промывают дихлорэтаном, избегая влаги воздуха. Дихлорэтановый раствор бромоксазолинона (III) охлаждают до 0° и при перемешивании прибавляют к нему сухой амин. В случае соединений № 1 и 2 берут 0,05 и соответственно 0,08 *моль*, а в случае соединений № 4 и 7 следует брать 0,10 *моль* амина. Реакционный раствор перемешивают 1 час при 25° (в случае соединения № 7 перемешивают 15 мин. при 35°), бромгидрат амина отфильтровывают, а дихлорэтановый раствор промывают 10%-ной HCl и водой, высушивают Na_2SO_4 и упаривают в вакууме при 40—50°. Оставшееся масло растирают с эфиром, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают (растворители указаны в табл. 2).

Опыт 2. Получение соединения № 3 проводят в условиях опыта 1, но дибензиламин (0,07 *моль*) прибавляют при 10°, а перемешивание ведут 2 часа при 20°.

Опыт 3. Получение соединения № 5 проводят в условиях опыта 1, беря 0,046 *моль* *p*-анизидина. Продукт реакции выпадает из дихлорэтана вместе с бромгидратом *p*-анизидина. Выпавший осадок кипятят несколько минут с водой, нерастворившуюся часть отфильтровывают и перекристаллизовывают.

Опыт 4. Получение соединения № 6 осуществляют в условиях опыта 1, но пиперидин (0,06 *моль*) прибавляют при 25°, а перемешивание ведут 1 час при 35°. Масло, полученное после упаривания, растворяют при нагревании в метиловом спирте; по охлаждении раствора начинается кристаллизация вещества.

Опыт 5. Получение соединений № 8—16. К дихлорэтановому раствору 4-бром-2-фенилоксазолинона-5, полученному, как описано в опыте 1, добавляют при 0° 0,015 *моль* бензилового спирта (метилового спирта, тиофенола) и затем размешивают при 0°, в течение 30—40 мин.* После прибавления 0,031—0,05 *моль* амина смесь нагревают до 25—35° и размешивают при этой температуре еще 1 час. Раствор обрабатывают, как указано в опыте 1, а оставшееся масло закристаллизовывают либо путем длительного сильного охлаждения его водно-метанольного раствора (соединения № 8, 10, 11), либо путем растирания масла с эфиром (соединения № 13—16); что касается соединений № 9 и 12, то они кристаллизуются еще при упаривании дихлорэтанового раствора.

Опыт 6. Получение соединения (VII). К дихлорэтановому раствору 4-бром-2-фенилоксазолинона-5, полученному в условиях опыта 1, приливают 0,015 *моль* бензилового или метилового спирта, перемешивают 30 мин. при 0° и прибавляют раствор 0,031 *моль* α-аминопиридина в 15 *мл* дихлорэтана. Смесь нагревают до 25—28°, перемешивают при этой температуре 1 час и дихлорэтановый раствор дважды промывают водой. Из водного раствора постепенно выкристаллизовывается соединение (VII); вес 1,5 *г* (38%); т. пл. 170° (из воды и затем из спирта). Так как это вещество очень гигроскопично, анализировать можно только его монохлоргидрат. Последний получают, растворив очищенное соединение (VII) в 0, 1 *N* NaOH и подкислив HCl до кислой реакции на конго. Выпавший монохлоргидрат соединения (VII) отфильтровывают и промывают разбавленной HCl

Найдено %: C 58,03; H 4,26; N 14,66
$C_{14}H_{12}O_2N_3Cl$. Вычислено %: C 58,00; H 4,14; N 14,57

O-Бензоильное производное соединения (VII) было получено действием хлористого бензоила в пиридине: т. пл. 177—179° (с разлож., из спирта)

Найдено %: C 70,61; H 4,21; N 11,83
$C_{21}H_{15}O_3N_3$. Вычислено %: C 70,58; H 4,20; N 11,76

---

* Триметилкарбинол (0,015 *моль*) прибавляют при 25° и размешивают 1 час при 25—30°.

Опыт 7. Получение соединений № 17, 18 и 19. Смесь 0,005 *моль* N-бензоилоксиаминокислоты и 0,005 *моль* бензамида (или 0,01 *моль* уретана) нагревают в вакууме 1,5 часа при 110—120° (в бане и 20—30 *мм* (в случае соединения № 18 нагревают 3 часа при 80—90°). Реакционную массу растирают со спиртом, осадок отфильтровывают, промывают спиртом и кристаллизуют из спирта.

ВЫВОДЫ

1. Предложен и разработан новый способ синтеза замещенных α,α-диаминокарбоновых кислот, исходя из α-аминокислот, через соответствующие оксазолиноны и 4-бромоксазолиноны; при действии на последние аминами получаются амиды, а при действии спиртами и затем аминами — эфиры α-амино-α-ациламинокарбоновых кислот.

2. Предложен способ синтеза замещенных α,α-диаминокарбоновых кислот, заключающийся в нагревании α-окси-α-ациламинокислот с амидами кислот; этот способ позволяет получать различные α,α-ди-(ациламино)-кислоты.

Институт биологической и медицинской химии
Академии медицинских наук СССР
и
Московский текстильный институт

Поступило
13.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Böttinger, Ber. 14, 1599 (1881).
2. M. Bergmann, K. Grafe. Z. Physiol. Chem. 187, 183, 187, 196 (1930).
3. B. Nicolet, J. Amer. Chem. Soc. 57, 1073 (1935).
4. D. Shemin, R. Herbst, J. Amer. Chem. Soc. 60, 1954 (1938).
5. J. Goncalves, J. Greenstein, Arch. Biochem. 16, 1 (1948).
6. S. Fu, L. Levinton, V. Price, J. Greenstein, Arch. Biochem. 28, 441 (1950).
7. V. Price, M. Errera, J. Greenstein, Arch. Biochem. 17, 51 (1948).
8. A. Martell, R. Herbst, J. Organ. Chem. 6, 878 (1941).
9. M. Frankel, M. Reichmann, J. Chem. Soc. 1952, 289.
10. H. Coover, J. Dickey, Амер. пат. 262074, Chem. Abstrs. 47, 9998 (1953)
11. A. Einhorn и др., Liebigs Ann. Chem. 343, 227 (1906).
12. R. Herbst, J. Amer. Chem. Soc. 61, 483 (1939).
13. T. Wieland, G. Ohnacker, W. Ziegler, Ber. 90, 194 (1957).
14. R. Adams, J. Johnson, B. Englund, J. Amer. Chem. Soc. 72, 5080 (1950).
15. C. Grob, W. Meier, Helv. chim. acta 39, 776 (1956).
16. О. В. Кильдишева, М. Г. Линькова и И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 271.
17. О. В. Кильдишева, М. Г. Линькова, З. В. Беневоленская и И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 834.
18. R. Willstätter, Ber. 35, 1379 (1902).
19. P. Haas, J. Chem. Soc. 103, 1304 (1913).
20. Е. С. Чаман и М. М. Шемякин, Ж. общ. химии 25, 1360 (1955).
21. С. И. Лурье, Е. С. Чаман и М. М. Шемякин, Ж. общ. химии 25, 1799 (1955).
22. М. М. Шемякин, Е. С. Чаман и Л. И. Денисова, Докл. АН СССР 106, 675 (1956).
23. М. М. Шемякин, Г. А. Равдель и Е. С. Чаман, Докл. АН СССР 107, 706 (1956).
24. А. Е. Чичибабин, Ж. русск. физико-хим. об-ва 57, 399 (1925).
25. А. Е. Чичибабин, Ж. русск. физико-хим. общ-ва 58, 1159 (1926).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959, № 4

М. М. ШЕМЯКИН, Д. Н. ШИГОРИН, Л. А. ЩУКИНА и Е. П. СЁМКИН

СТРОЕНИЕ И МЕХАНИЗМ ГИДРОЛИТИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ α-НИТРО-α-ФЕНИЛАЦЕТОФЕНОН-*о*-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ *

Как известно, *о*-альдегидо-(кето)кислоты ароматического ряда обычно обладают в кристаллическом состоянии лактольным строением (I). В условиях, не благоприятствующих прототропным превращениям, они реагируют только в этой форме, проявляя склонность к таутомерии типа (I) ⇄ (II) лишь при наличии условий, достаточно способствующих прототропным реакциям. Что касается солей этих кислот, то они, как правило, имеют строение типа (II)**

OH, C—, O, CO ⇄ O, C—, COOH

(I) (II)

Однако в случае давно известной α-нитро-α-фенилацетофенон-*о*-карбоновой кислоты вопрос о ее строении и способности к таутомерным превращениям оставался открытым. С одной стороны, Габриель [7] еще в конце прошлого столетия пришел к выводу, что эта кислота и ее динатриевая соль являются лактолами [формулы (III, б) и (III, а)]. С другой стороны, несколько лет назад Залукаев [8] высказал мнение, что и сама кислота и ее соли обладают не лактольным, а кетокислотным строением (IV). Этими исследователями были высказаны различные мнения и о характере гидролитического расщепления α-нитро-α-фенилацетофенон-*о*-карбоновой кислоты, приводящего к ее распаду на фталевый ангидрид и фенилнитрометан. Габриель считал, что такому расщеплению (осуществляемому с исключительной легкостью в слабо щелочном водном растворе) подвергается только лактольная форма (III, б). С точки зрения развиваемых нами представлений о причинах и механизме процессов гидролиза углерод-углеродных связей органических соединений [1, 3] это соображение Габриеля представлялось вполне логичным. Однако Залукаев, отвергнув и соображения Габриеля и наши взгляды, высказал мнение, что расщеплению до фталевого ангидрида и фенилнитрометана может подвергаться только натриевая соль (точнее анион) кетокислотной формы (IV)

Следует заметить, что это предположение Залукаева было обосновано лишь косвенными экспериментами и находилось в противоречии со многими данными [4—6] о строении ароматических *о*-альдегидо-(кето-)кислот. В то же время и предположение Габриеля относительно строения динатриевой соли α-нитро-α-фенилацетофенон-*о*-карбоновой кислоты [формула (III, а)] противоречило данным о строении солей такого рода кислот, обычно принадлежащих к типу (II) [4—6]. К тому же это предположение Габриеля

* Сообщение 32 из серии «Окислительные и окислительно-гидролитические превращения органических молекул»; предыдущие сообщения 29—31 см. [1—3].

** Относительно литературы по этому вопросу см. [4—6].

ONa
C — CNa (NO_2) C_6H_5
O
CO
(III, а)

→ OH (ONa)
C — CH $(NO_2)C_6H_5$
O
CO
(III, б)

→ CO
O + $CH_2(NO_2)C_6H_5$
CO

COCH (NO_2) C_6H_5
COOH (Na)
(IV)

не позволяло удовлетворительно объяснить высокую стабильность этой динатриевой соли в воде, чем она резко отличается от исходной кислоты, расщепляющейся с большой легкостью при pH несколько выше 7.

Все сказанное заставило нас заняться разрешением возникших противоречий, тем более что высказанные соображения затрагивали некоторые выводы из наших прежних работ [1, 3—6]. При этом мы считали, что одним из наиболее простых путей решения вопроса о строении α-нитро-α-фенилацетофенон-*о*-карбоновой кислоты и ее солей было бы изучение их инфракрасных спектров. Исследование последних (в сопоставлении со спектрами модельных соединений и с литературными данными [9]) позволило однозначно ответить на вопрос о строении такого рода соединений и о причине их различного поведения в присутствии гидролизующих средств.

Как и следовало ожидать, α-нитро-α-фенилацетофенон-*о*-карбоновая кислота, подобно другим ароматическим *о*-альдегидо-(кето-)кислотам, обладает в кристаллическом состоянии и в растворе строением лактола (III,б), а не кетокислоты (IV). Действительно, из данных, приведенных в таблице, видно, что в спектре этой кислоты (соединение № 9), находящейся в кристаллическом состоянии, отсутствует полоса поглощения валентного колебания кетонного карбонила (частота 1693—1698 $см^{-1}$; ср. соединение № 1, 2 и 6), но наблюдаются полоса лактонного карбонила (частота 1744 $см^{-1}$; ср. соединения № 2 и 3*) и широкая полоса гидроксильной группы, участвующей в образовании водородных связей (частота 3324 $см^{-1}$; ср. соединение № 3); имеются также две характерные полосы нитрогруппы (частоты 1555 и 1384 $см^{-1}$; ср. соединение № 6). Аналогичная картина имеет место и в диоксановом растворе кислоты (см. соединение № 9), причем наблюдающиеся изменения частот карбонильной и гидроксильной групп, а также нитрогруппы указывают, что в этих условиях лактонный карбонил перестает участвовать в образовании межмолекулярной водородной связи, тогда как между нитрогруппой и гидроксилом создается прочная внутримолекулярная водородная связь.

Что касается динатриевой соли α-нитро-α-фенилацетофенон-*о*-карбоновой кислоты, то в ее спектре (см. соединение № 8) отсутствуют полосы, характерные для лактонного карбонила и гидроксильной группы. Следовательно, это соединение не содержит лактольной группировки, так же как и щелочные соли других ароматических *о*-альдегидо-(кето-)кислот, например опиановой кислоты. Однако в отличие от натриевой соли по[...]

* Следует отметить, что наблюдаемая у соединений № 3 и 9 частота карбонила лактольной группировки несколько ниже частоты карбонила обычных лактонов (1742—1744 $см^{-1}$ вместо 1760—1780 $см^{-1}$; ср. [9]). Причиной этого, очевидно, является наличие у такого рода соединений, находящихся в кристаллическом состоянии, водородных связей $>C=O \ldots H-O-$. Действительно, в расплаве или в растворе, когда водородные связи отсутствуют, частота карбонила лактольной группировки соединений № 3 и 9 достигает значений, характерных для обычных лактонов (см. таблицу).

Таблица 1*

№ соединения	Наименование и формула соединения	Частоты валентных колебаний групп в *см*$^{-1}$			
		$\nu_{C=O}$	ν_{NO_2}		ν_{O-H}
			ν_{as}	ν_s	
1	Индарон-1				
	В кристаллах	1698 (р)			
2	Лактон бензоин-*о*-карбоновой кислоты				
	В кристаллах	1693 (р); 1759 (р)			
3	Опиановая кислота				
	В кристаллах	1742 (р)			3434(ш)
	В расплаве	1760 (р)			3420(ш)
	В диоксановом растворе	1760 (р)			3330(ш)
4	Натриевая соль опиановой кислоты				
	В кристаллах	1698 (р)			
5	Бензальдегид				
	В жидкости	1696 (р)			
6	α-Нитроацетофенон				
	В кристаллах	1696 (р)	1565 (р)	1388 (ср)	
7	Натриевая соль α-нитроацетофенона				
	В кристаллах	1624 (р)			
8	Динатриевая соль α-нитро-α-фенилацетофенон-*о*-карбоновой кислоты				
	В кристаллах		1566 (р)	1392 (ср)	
9	α-Нитро-α-фенилацетофенон-*о*-карбоновая кислота				
	В кристаллах	1744 (р)	1555 (р)	1384 (ср)	3324 (ш)
	В диоксановом растворе	1780 (р)	1570 (р)	1376 (ср)	3180 (ш)

* Измерения проводились в области 2,5—10 μ на приборе ИКС-11 с призмой из каменной соли и фтористого лития.

В таблице приведены частоты валентных колебаний карбонильной ($\nu_{C=O}$) и гидроксильной (ν_{O-H}) групп, а также нитрогруппы (ν_{NO_2}), для которой ν_{as} обозначает частоту антисимметричного, а ν_s — симметричного колебания. Кроме того, в таблице приняты следующие условные обозначения: р — резкая полоса; ср — полоса средней интенсивности; ш — широкая полоса.

следней (соединение № 4) спектр изучавшейся нами динатриевой соли вообще не содержал полос поглощения в области частот карбонильных групп. В то же время в спектре этой соли имелись две полосы нитрогруппы (частоты 1566 и 1392 $см^{-1}$; ср. соединения № 6 и 9), тогда как в спектре натриевой соли α-нитроацетофенона (соединение № 7) эти полосы отсутствовали. Отсюда вытекает, что динатриевая соль α-нитро-α-фенилацетофенон-*о*-карбоновой кислоты обладает совсем иным строением, чем ей приписывалось раньше,— она является динатриевой солью энольной формы этой кислоты (см. соединение № 8).

После выяснения истинного строения α-нитро-α-фенилацетофенон-*о*-карбоновой кислоты и ее динатриевой соли становится понятным их резко различное поведение в присутствии гидролизующих средств, упоминавшееся выше. Как было уже давно показано нами [3], гидролитическое расщепление углерод-углеродных связей возможно у всех тех соединений, в молекулах которых имеется или может возникать прототропная группировка (V), причем легкость расщепления последней находится в прямой зависимости от степени поляризации ее углерод-углеродной связи под влиянием заместителей

$$\underset{\text{(V)}}{>\overset{\overset{\displaystyle H-O}{|}}{C}-C<} \longrightarrow\ >C=O + HC<$$

Сама α-нитро-α-фенилацетофенон-*о*-карбоновая кислота, обладая строением лактола (III, б), содержит в своей молекуле не только требуемую группировку (V), но и нитрогруппу, способную в очень сильной степени поляризовать в нужном направлении связь, подвергающуюся расщеплению. Именно поэтому кислота (III, б) распадается с очень большой легкостью на фталевый ангидрид и фенилнитрометан, если значение pH ее водного раствора становится несколько выше 7. В то же время молекула динатриевой соли этой кислоты (соединение № 8) не только не обладает прототропной группировкой типа (V), но последняя, в силу строения этой соли, не может легко возникать путем ее гидратации, что и обуславливает стабильность соединения к гидролитическому расщеплению*.

ВЫВОДЫ

В результате изучения инфракрасных спектров α-нитро-α-фенилацетофенон-*о*-карбоновой кислоты и ее динатриевой соли установлено строение этих двух соединений и выяснена причина их различного отношения к гидролизующим средствам.

Институт биологической и медицинской химии
Академии медицинских наук СССР

Поступил
13.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. M. M. Shemyakin, L. A. Shchukina, Quart. Reviews, 10, 261 (1956).
2. М. М. Шемякин и Л. А. Щукина, Биохимия 22, 214 (1957).
3. М. М. Шемякин и Л. А. Щукина, Успехи химии 26, 528 (1957).
4. М. М. Шемякин, Ж. общ. химии 13, 290 (1943).
5. Е. И. Виноградова и М. М. Шемякин, Ж. общ. химии 16, 709 (1946).
6. М. М. Шемякин и А. С. Хохлов, Химия антибиотических веществ, Госхимиздат, М., 1953, стр. 172, 208, 553.
7. S. Gabriel, Ber. 18, 1251, 2433 (1885); 19, 1145 (1886).
8. Л. Залукаев, Изв. АН Латв. ССР 5 (82), 91 (1954).
9. Л. Беллами. Инфракрасные спектры молекул, ИЛ М., 1957.
10. Л. Залукаев, Тезисы докладов совещания по таутомерии β-дикетонов и их реакционной способности, Рига, 1957, стр. 5.

* Следует отметить, что недавно [10] Залукаев изменил ранее высказанную им точку зрения на процесс гидролиза (сольволиза) α-нитро-α-фенилацетофенон-*о*-карбоновой кислоты, придя к выводам, аналогичным развиваемым нами.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 4

Х. Д. ГЕОРГИЕВ и Б. А. КАЗАНСКИЙ

ДЕЗАЛКИЛИРОВАНИЕ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

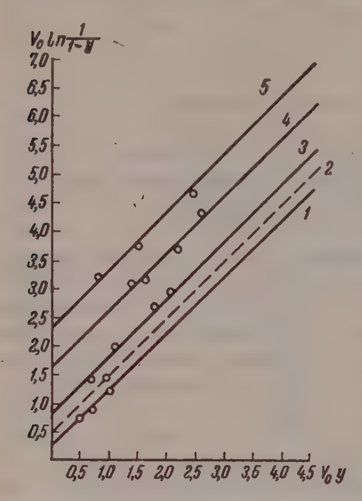
СООБЩЕНИЕ 3. КИНЕТИКА ДЕЗАЛКИЛИРОВАНИЯ *о*- И *p*-ХЛОРКУМОЛОВ

При изучении реакции крекинга моноалкилбензолов [1, 2] нами было показано, что на скорость основной реакции дезалкилирования при прочих равных условиях существенное влияние оказывают длина и строение алкильной группы и, в частности, ее электроноотталкивающие свойства. При изучении реакции крекинга *о*-, *m*- и *p*-цимолов [3] было установлено, что при замене атома водорода в молекуле кумола на метильную группу увеличивается скорость и уменьшается энергия активации отщепления изопропильной группы от бензольного ядра; при этом влияние метильной группы зависит от ее положения по отношению к изопропильной группе (o- $\geq$ p- $>$ m-положения). Отсюда был сделан вывод, что сохранение и в условиях каталитического крекинга такого характерного для ароматических углеводородов явления, как явление ориентации, при замещении алкильного радикала на водород, является существенным доводом в пользу ионного механизма крекинга углеводородов в присутствии алюмосиликатных катализаторов.

В целях подтверждения этого вывода интересно было знать, как будут себя вести в условиях каталитического крекинга хлорпроизводные кумола. Хлор, как известно, относится к ориентантам первого рода, но в отличие от метильной группы он обладает электронопритягивающими свойствами. Поэтому введение атома хлора в бензольное ядро затрудняет реакции электрофильного замещения в ядре. Имеются указания, что это специфическое влияние атома хлора по отношению к реакциям электрофильного замещения сохраняется и в условиях каталитического крекинга. Так, по данным Молдавского и Бездель [4], глубина распада кумола и *p*-хлоркумола при 410° на активированном природном алюмосиликате — гумбрине — была соответственно следующая: 20 и 6%, т. е. глубина распада *p*-хлоркумола была почти в три раза меньше глубины распада кумола. Робертс и Гуд [5] изучали реакции крекинга кумола и *p*-хлоркумола при 450° в присутствии синтетического алюмосиликатного катализатора, промотированного окисью циркония, и нашли, что глубина распада кумола при этих условиях равнялась 39%, а глубина распада *p*-хлоркумола — 25%. Это интересное с точки зрения выяснения механизма реакции крекинга углеводородов на алюмосиликатах наблюдение нуждается в дальнейшем подтверждении и развитии.

С этой целью мы приготовили и подвергли каталитическому дезалкилированию *о*- и *p*-хлоркумолы. Исследование проводилось кинетическим методом, на лабораторной установке в проточной системе, при сравнимых условиях: с одинаковым объемом катализатора (10 *мл*), при одних и тех же температурах (370, 410, 450 и 490°) и объемных скоростях (0,80; 1,60; 3,12 час$^{-1}$). Опыт длился один час. Методика проведения опытов и исследования продуктов реакции была такая же, как и при изучении реакции крекинга моно- и диалкилбензолов.

Было установлено, что при крекинге *o*- и *p*-хлоркумолов в исследованных условиях происходит отрыв изопропильной группы в виде пропилена с одновременным образованием хлорбензола. При анализе катализата и газов крекинга хлоркумолов не были обнаружены продукты, указывающие на отщепление атома хлора. И в данном случае наряду с основной реакцией дезалкилирования имеют место, хотя и в очень незначительной степени, такие побочные реакции, как реакции перераспределения водорода, полимеризации и изомеризации, которым подвергается только отщепленная изопропильная группа (пропилен). Хлорбензол в изученных условиях практически не подвергается дальнейшим изменениям и его можно считать конечным продуктом реакции дезалкилирования хлоркумолов.



Фиг. 1. Кинетика каталитического крекинга *p*-хлоркумола (*1*); *o*-хлоркумола (*2*); *i*-пропилбензола (*3*); *p*-цимола (*4*); *o*-цимола (*5*) при 490°

Кинетика дезалкилирования *o*- и *p*-хлоркумолов также хорошо описывается уравнением Фроста [6, 7]. Кажущиеся константы скорости и кажущиеся энергии активации дезалкилирования *o*- и *p*-хлоркумолов приведены в табл. 1. В той же таблице для сравнения приводятся и соответствующие данные для реакции дезалкилирования кумола, *o*- и *p*-цимолов.

Присутствие в бензольном ядре второго заместителя — атома хлора — вносит в электронную структуру соответствующие изменения, которые сказываются на поведении хлоркумолов в условиях каталитического крекинга. Атом хлора пассивирует молекулу хлоркумола к реакциям электрофильного замещения также и в условиях каталитического крекинга на алюмосиликатах (фиг. 1). Пассивирующее влияние атома хлора на скорость отщепления изопропильной группы зависит, однако, от его положения по отношению к последней; оно слабее в том случае, когда хлор находится в орто-положении к изопропильной группе, чем в том случае, когда он расположен в пара-положении, и, по-видимому, сильнее всего это влияние скажется для *m*-хлоркумола, изучение кинетики дезалкилирования которого будет одной из ближайших наших задач.

Таблица 1

(Температура опыта 490°, объемная скорость 1,60 час$^{-1}$)

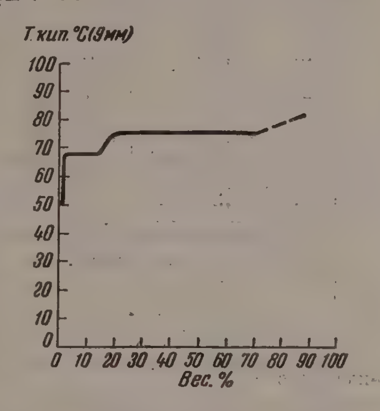
Наименование углеводорода	Глубина превращения в вес. % от сырья	Кажущиеся константы скорости	$E_{каж}$ в *кал/моль*
o-Цимол	92,7	2,350	12 000
p-Цимол	85,6	1,650	13 000
i-Пропилбензол	74,9	0,780	17 500
o-Хлоркумол	60,8	0,480	21 500
p-Хлоркумол	45,0	0,230	24 200

В согласии с полученными экспериментальными данными механизм реакции дезалкилирования хлоркумолов нам представляется аналогичным механизму дезалкилирования моно- и диалкилбензолов:

$$Cl{-}C_6H_4{-}CH(CH_3)_2 + H^+A^- \rightarrow C_6H_5Cl + \left[\overset{+}{C}H(CH_3)_2 \cdot A^-\right] \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH_3 + H^+A^-$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конденсацией изопропилового спирта (60 *г*) с хлорбензолом (112 *г*) в присутствии хлористого алюминия (120 *г*) синтезировалась смесь хлоркумолов [8]. Выход фракции с т. кип. 185—230° 88 *г*. Всего синтезировано 352 *г*. Смесь фракционировалась в вакууме на колонке со стеклянной насадкой эффективностью в 40 теоретических тарелок. Результаты разгонки 147 *г* этой смеси даны в табл. 2, а кривая разгонки изображена на фиг. 2.



Фиг. 2. Кривая разгонки смеси *о*- и *р*-хлоркумолов

Фиг. 3. Кривая разгонки катализата-*о*-хлоркумола, полученного при 490° и объемной скорости 1,60 час$^{-1}$

Выделенные таким образом *о*- и *р*-хлоркумолы обладали следующими константами: *о*-хлоркумол: т. кип. 68,0° (9 *мм*); n_D^{20} 1,5170; d_4^{20} 1,0339; найдено *MR* 45,19; вычислено *MR* 44,94; *р*-хлоркумол: т. кип. 75,5—76,5° (9 *мм*); n_D^{20} 1,5140; d_4^{20} 1,0225; найдено *MR* 45,50; вычислено *MR* 44,94.

Константы исходных веществ хорошо согласуются с константами, приведенными для тех же веществ в литературе [9, 10].

Таблица 2

Фракция	Т. кип. в °С (9 *мм*)	n_D^{20}	Вес фракции в *г*	Вес фракции в%
I	45,0—68,0	1,5270	1,2	0,8
II	68,0	1,5170	18,3	12,4
III	68,0—75,5	1,5144	10,4	7,1
IV	75,5—76,5	1,5140	71,2	48,4
V	76,5—77,5	1,5124	6,8	4,6
VI	0 остаток, потери	1,5160	39,1	26,7

Таблица 3

Фракция	Т. кип. в °С (760 *мм*)	n_D^{20}	Вес фракции в *г*	Вес фракции в % от катализата
I	127,0—131,0	1,5210	7,12	52,4
	131,0—132,0	1,5230		
	132,0—150,0	1,5238		
	150,0—190,0	1,5178		
II	190,0—191,0	1,5170	6,48	47,6
	Остаток	1,5200		

Разгонкой жидкого конденсата, получаемого при крекинге *о*- и *р*-хлоркумолов, на ректификационной колонке эффективностью в 18 теоретических тарелок было установлено, что катализат состоит главным образом из хлорбензола и непрореагировавшего исходного углеводорода. В качестве примера на фиг. 3 приводится кривая разгонки катализата из опыта с *о*-хлоркумолом при температуре 490° и объемной скорости 1,60 час$^{-1}$, а в табл. 3 даны результаты разгонки по фракциям.

Таблица 4

Состав газов крекинга *o*-хлоркумола

Температура опытов	410°	450°	490°
Объемн. скорость, час$^{-1}$	1,60	1,60	1,60
Компоненты газа в объемн. %			
H_2	2,1	0,9	1,0
CH_4	1,8	2,2	5,2
C_2H_4	—	1,0	1,3
C_2H_6	—	0,2	0,3
C_3H_6	91,5	91,0	88,3
C_3H_8	4,6	3,4	2,6
i-C_4H_8	—	0,5	0,3
n-C_4H_8	—	0,6	0,7
C_4H_{10}	—	0,2	0,3
	100	100	100

Таблица 5

Состав газов крекинга *p*-хлоркумола

Температура опытов	370°	410°	450°		490°	
Объемн. скорость, час$^{-1}$	1,60	1,60	0,80		1,60	3,12
Компоненты газа в объемн. %						
H_2	2,4	1,5	0,6	1,2	1,6	0,
CH_4	0,5	0,6	2,0	5,4	3,2	2,
C_2H_4	—	0,1	—	—	—	—
C_2H_6	—	0,1	—	—	—	—
C_3H_6	91,0	85,0	85,1	72,7	81,7	87,
C_3H_8	4,9	10,9	10,2	17,3	10,7	7,
i-C_4H_8	0,4	0,6	0,5	0,1	0,6	—
n-C_4H_8	0,8	1,2	1,6	0,9	1,8	0,
C_4H_{10}	—	—	—	2,4	0,4	0,
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,

Таблица 6

Крекинг *o*-хлоркумола

Температура опытов	410°	450°	490°
Объемная скорость, час$^{-1}$	1,60	1,60	1,60
Продукты крекинга в вес. % от сырья			
Катализат	91,3	86,9	82,2
Газ	7,4	11,9	15,3
Кокс	0,8	1,2	2,5
Потери	0,5	0,0	0,0
Продукты разгонки в вес. % от сырья			
Хлорбензольная фр.	21,7	32,1	43,0
o-Хлоркумольная фр.	69,6	54,8	39,2
Степень превращения	0,299	0,442	0,590

Таблица 7

Крекинг *p*-хлоркумола

Температура опытов	370°	410°	450°		490°	
Объемная скорость, час$^{-1}$	1,60	1,60	1,60	0,80	1,60	3,12
Продукты крекинга в вес. % от сырья						
Катализат	94,9	93,7	90,0	78,6	86,3	89,4
Газ	4,2	5,6	8,8	77,0	11,4	9,4
Кокс	0,8	1,1	1,4	3,7	1,9	1,0
Потери	0,1	0,4	0,2	0,7	0,4	0,2
Продукты разгонки в вес. % от сырья						
Хлорбензольная фр.	7,7	13,3	21,2	43,6	31,3	23,6
p-Хлоркумольная фр.	87,2	80,4	68,8	35,0	55,0	65,8
Степень превращения	0,106	0,184	0,293	0,604	0,433	0,327

Основной массой газообразных продуктов, как это видно из данных табл. 4 и 5, являются C_3-углеводороды: от 95 до 99 вес.% для *о*-хлоркумола и от 93 до 98 вес.% для *р*-хлоркумола в зависимости от условий опыта. Кроме них имеются небольшие количества C_4-, C_2- и C_1-углеводородов и водорода.

Выходы продуктов крекинга *о*- и *р*-хлоркумолов и данные о их превращениях при различных температурах и объемных скоростях представлены в табл. 6 и 7.

Данные табл. 6 и 7 показывают, что при объемной скорости 1,60 час$^{-1}$ с повышением температуры от 370 до 490° увеличивается степень превращения хлоркумолов и возрастают количества хлорбензола, газа и кокса. С повышением температуры содержание пропан-пропиленовой фракции в составе газа уменьшается, а содержание метана увеличивается. При температуре 490° с увеличением времени контакта, т. е. с уменьшением объемной скорости, происходят аналогичные изменения в продуктах крекинга хлоркумолов.

Таблица 8

Кинетические характеристики крекинга *о*-хлоркумола

$$\left(E\ 21\,600\ \text{кал/моль};\ \beta = 1;\ y = \frac{\text{мол. хлорбензола}}{\text{мол. } o\text{-хлоркумола}}\right)$$

Температура в °С	v_0	y	α
410	1,60	0,299	0,09
450	1,60	0,442	0,23
490	1,60	0,590	0,48

Кинетические характеристики, рассчитанные по уравнению Фроста, сведены в табл. 8 и 9.

Таблица 9

Кинетические характеристики крекинга *р*-хлоркумола

$$\left(E\ 24\,200\ \text{кал/моль};\ \beta = 1;\ y = \frac{\text{мол. хлорбензола}}{\text{мол. } p\text{-хлоркумола}}\right)$$

Температура в °С	v_0	y	α	Температура в °С	v_0	y	α
370	1,60	0,106	0,01	490	0,80	0,604	
410	1,60	1,184	0,03		1,60	0,434	0,23
450	1,60	0,293	0,08		3,12	0,327	

ВЫВОДЫ

1. Основной реакцией крекинга хлоркумолов является отщепление изопропильной группы в виде пропилена и образование хлорбензола. Реакции перераспределения водорода, изомеризации и полимеризации имеют место в незначительной степени и затрагивают только продукты распада изопропильного карбониевого иона.

2. В указанных условиях кинетика дезалкилирования *о*- и *р*-хлоркумолов подчиняется уравнению Фроста.

3. При замене атома водорода в молекуле кумола на хлор энергия активации отщепления изопропильной группы от бензольного ядра увеличивается от 17 500 до 21 500 для *о*-хлоркумола или 24 200 *кал/моль* для *р*-хлоркумола в зависимости от положения атома хлора по отношению к изопропильной группе. Сохранение и в условиях каталитического крекинга пассивирующего влияния атома хлора по отношению к реакциям электрофильного замещения может рассматриваться как подтверждение ионного характера каталитических реакций углеводородов на алюмосиликатах.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
9.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Казанский и Х. Д. Георгиев, Докл. АН СССР 116, 85 (1957).
2. Х. Д. Георгиев и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 491.
3. Х. Д. Георгиев, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 499.
4. Б. Л. Молдавский и Л. С. Бездель, Ж. общ. химии 16, 1633 (1946).
5. M. R. Roberts, G. M. Good, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1320 (1951).
6. А. В. Фрост, Вестн. МГУ, № 3—4, 111 (1946).
7. Т. В. Антипина и А. В. Фрост, Успехи химии 19, № 3, 342 (1950).
8. И. П. Цукерваник, Ж. общ. химии 16, 1512 (1938).
9. H. Meyer, K. Bernhauer, Monatsh. 53/54, 721 (1929).
10. М. Б. Турова-Поляк, Н. В. Данилова и Н. В. Куклина, Ж. общ. химии 26, 1936 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959, № 4

И. А. РОМАДАН, Э. Я. ГРИКИТ и Н. И. ШУЙКИН

АЛКИЛИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА МОЛЕКУЛЯРНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ СПИРТОВ С ФТОРИСТЫМ БОРОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Различные алкилбензолы находят широкое применение не только как компоненты моторного топлива, но и как исходные вещества для химической переработки. В последние годы особое значение приобрели 1,4-диалкилбензолы, так как из них при окислении получают терефталевую кислоту, на основе которой изготовляется синтетическое волокно «терилен». В статье Топчиева с сотрудниками [1] показана возможность получения параксилола из толуола и полиметилбензолов в присутствии синтетических алюмосиликатов, при этом выход ксилолов не превышает 66%.

В предыдущих работах [2—5] нами показано, что трехфтористый бор является катализатором, направляющим радикалы, главным образом в пара-положение. Так, при алкилировании дифенила молекулярными соединениями спиртов с трехфтористым бором, как при нормальном давлении, так и под давлением, были получены *p*-алкилдифенилы и *p,p'*-диалкилдифенилы с преобладанием первых [1, 4]. При алкилировании же нафталина соединениями типа $2ROH \cdot BF_3$ получены, наряду с моноалкилнафталинами, 1,4-диалкилнафталины [2, 3].

Эти наблюдения было интересно подтвердить на более простом объекте — на толуоле. При исследовании реакций алкилирования толуола спиртами в присутствии BF_3 важно было выяснить как направляющее действие катализатора, так и влияние метильной группы на строение образующихся алкилтолуолов. Одновременно была поставлена задача выяснить зависимость выходов алкилтолуолов от молярных соотношений реагентов и от условий проведения реакции. Эти работы, как нам кажется, представляют известный интерес со многих точек зрения:

1) в литературе нет работ, относящихся к алкилированию толуола спиртами в присутствии BF_3; 2) при помощи найденного нами метода можно попытаться получить преимущественно *p*-алкилтолуолы с достаточно хорошими выходами; 3) проверить, действительно ли BF_3 в наших условиях является главным образом пара-ориентирующим катализатором.

В данной работе проведены опыты алкилирования толуола н. пропиловым, изопропиловым, н. бутиловым, изобутиловым, изоамиловым и н. гексиловым спиртами в присутствии BF_3 при 170—180° и 40—60 *атм* давления в автоклаве. В результате были получены 1,4-диалкил- и 1,2,4-триалкилбензолы с выходами 62—87% в пересчете на исходный толуол. Реакцию можно изобразить схематически:

$$2\, C_6H_5CH_3 + 2ROH \cdot BF_3 \rightarrow 2\, R{-}C_6H_4{-}CH_3 + 2H_2O \cdot BF_3 \quad (1)$$

$$C_6H_5CH_3 + 2ROH\cdot BF_3 \rightarrow (R)_2C_6H_3CH_3 + 2H_2O\cdot BF_3 \qquad (2)$$

Из общего количества алкилбензолов 1-метил-4-алкилбензолы составляли 53—78%, тогда как выход 1-метил-2,4-диалкилбензолов не превышал 9—17%. Выделенные из катализатов моноалкилтолуолы обладали константами, близкими к литературным данным для синтетических алкилтолуолов. Так, при алкилировании толуола н. пропиловым спиртом был выделен 1-метил-4-изопропилбензол с т. кип. 177,4°; n_D^{20} 1,4915; d_4^{20} 0,8575. Литературные данные для этого углеводорода [7]: т. кип. 177°; n_D^{20} 1,4909; d_4^{20} 0,8573. При алкилировании толуола изопропиловым спиртом нами получен 1-метил-4-изопропилбензол с т. кип. 177°; n_D^{20} 1,4911; d_4^{20} 0,8573; по данным Гиббона и Томпсона [7], 1-метил-4-изопропилбензол имеет т. кип. 177,25°; n_D^{20} 1,4909; d_4^{20} 0,8573. Для других полученных нами углеводородов константы приведены в табл. 1.

Экспериментальные данные показывают, что выход алкилтолуолов зависит от молярных отношений исходных реагентов. При молярном отно-

Таблица 1

Свойства алкилтолуолов, полученных алкилированием толуола спиртами в присутствии BF_3

№ опыта	Наименование углеводорода	Т. кип. в °С при 760 *мм*	Т. кип. в °С (в вакууме в *мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено в %		Вычислено в %		Литературная ссылка
						C	H	C	H	
1	1-Метил-4-изопропилбензол	177,4	81,5(45)	1,4915	0,8575	89,53	10,67	89,41	10,59	
1′*	То же	177,45	—	1,4909	0,8573	—	—	—	—	[6]
2	1-Метил-2,4-дипропилбензол	229,0	—	1,4895	0,8564	88,44	11,34	88,55	11,45	
3	1-Метил-4-изопропилбензол	177,0	82,9(35)	1,4911	0,8576	89,48	10,79	89,41	10,59	
3′*	То же	177,25	—	1,4909	0,8573	—	—	—	—	[6]
4	1-Метил-2,4-диизопропилбензол	224,0	—	1,4973	0,8652	88,26	11,23	88,14	11,45	
4′*	То же	225,0	—	1,4990	0,8664	—	—	—	—	[8]
5	1-Метил-4-изобутилбензол	197,0	81,5(30)	1,4915	0,8636	88,84	10,83	89,12	10,88	
5′*	То же	196,4	—	1,4917	0,863	—	—	—	—	[9]
6	1-Метил-2,4-дибутилбензол	247,0	—	1,4920	0,8529	88,27	11,80	88,11	11,89	
7	1-Метил-4-изобутилбензол	196,0	81,0(20)	1,4917	0,8628	89,33	10,92	89,12	10,88	
7′*	1-Метил-4-изобутилбензол	196—197	—	1,4917	0,863	—	—	—	—	[9]
8	1-Метил-2,4-диизобутилбензол	251—252	—	1,4946	0,8585	88,12	11,93	88,11	11,89	
9	1-Метил-4-изоамилбензол	209—210	85,7(12)	1,4949	0,8634	88,80	11,49	88,82	11,18	
9′*	То же	209—211	—	1,4950	0,8631	—	—	—	—	[7]
10	1-Метил-2,4-диизоамилбензол	272—273	—	1,4780	0,8620	—	—	—	—	
11	1-Метил-4-изогексилбензол	238,0	100(8)	1,4884	0,8556	88,55	11,45	88,34	11,66	

* Литературные данные.

Таблица 2

Влияние молярных отношений толуола и спиртов на выход алкилтолуолов

№ по пор.	Исходные спирты + толуол	Молярные отношения толуола и спирта	Давление в *атм*	Количество толуола в реакции в *г*	Количество непрореагиров. толуола в *г*	Общий выход алкилтолуолов в %	Полученные вещества	
							выход моноалкилтолуолов в %	выход диалкилтолуолов в %
1	n-C_3H_7OH	1 : 1	50	175,5	61,7	65,0	48,7	16,3
2	n-C_3H_7OH	1 : 2	48	175,5	22,6	87,0	78,0	9,0
3	i-C_3H_7OH	1 : 1	49	175,5	66,2	62,3	46,3	16,0
4	i-C_3H_7OH	1 : 2	50	175,5	28,8	83,6	75,4	8,2
5	n-C_4H_9OH	1 : 1	60	151,7	36,2	76,3	60,0	16,3
6	n-C_4H_9OH	1 : 2	60	151,7	18,0	87,4	74,7	12,7
7	i-C_4H_9OH	1 : 1	55	151,7	34,0	77,6	60,2	17,4
8	i,C_4H_9OH	1 : 2	60	151,7	19,0	86,2	71,0	15,2
9	i-$C_5H_{11}OH$	1 : 1	55	123,8	38,4	69,0	61,2	7,8
10	i-$C_5H_{11}OH$	1 : 2	55	123,0	16,1	87,1	70,3	16,8
11	n-$C_6H_{13}OH$	1 : 1	45	99,7	19,5	80,5	78,5	—

шении толуола и спирта 1 : 1 получены алкилтолуолы с выходами более низкими на 20—25%, чем при отношении тех же реагентов 1 : 2 (табл. 2).

В процессе работы нами сделано интересное наблюдение, на котором следует остановиться. В предыдущих работах [2—5] было показано, что в присутствии BF_3 вторичные радикалы изомеризуются в третичные. Например, при алкилировании нафталина изоамиловым спиртом при 165—170° и нормальном давлении были получены β-трет. амилнафталин и 1,4-ди-трет. амилнафталин; при алкилировании дифенила в тех же условиях получен *p*-трет. амилдифенил с т. пл. 46°. При реакции же толуола с изоамиловым спиртом под давлением 50—60 *атм* и 170—180° получен алкилтолуол, константы которого отвечают литературным данным для 1-метил-2-изоамилтолуола. Найденные нами свойства для этого углеводорода: т. кип. 209—210°; n_D^{20} 1,4949; d_4^{20} 0,8636. По данным Шорыгина и Исагулянца [7], 1-метил-4-изоамилбензол имеет т. кип. 209—211°; n_D^{20} 1,4950; d_4^{20} 0,8631. Исходя из полученных данных, можно предположить, что в указанных условиях изомеризации вторичного радикала в третичный не происходит. Однако нужны дополнительные исследования, чтобы полнее выяснить этот вопрос, поэтому работа в данном направлении нами продолжается.

Наряду с приведенными в табл. 1 моноалкилтолуолами нами получены дизамещенные алкилтолуолы, такие как 1-метил-2,4-ди-н.пропил-, 1-метил-2,4-диизопропил-, 1-метил-, 2,4-ди-н.бутил-, 1-метил-2,4-диизобутил- и 1-метил-2,4-диизоамилбензолы. Из них первый, третий и два последних углеводорода в литературе не описаны. Наши данные для них приведены в табл. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция алкилирования толуола спиртами проводилась по ранее разработанному нами методу [2—4] в две стадии. В первой стадии получалось молекулярное соединение спирта с трехфтористым бором при охлаждении льдом. При этом образуются соединения, отвечающие общей формуле $2ROH \cdot BF_3$. Полученное соединение без очистки и перегонки употреблялось далее для реакции алкилирования толуола. Вторая стадия реакции проводилась в автоклаве с механической мешалкой при 170—180° и давлении 45—60 *атм*. С этой целью молекулярное соединение вместе с толуолом загружалось в автоклав. Температура постепенно повышалась до 180°, после чего нагревание прекращалось, но перемешивание про-

должалось до полного охлаждения реакционной массы. Давление в автоклаве, достигавшее при максимальной температуре 60 *атм*, постепенно снижалось, но остаточное давление при комнатной температуре оставалось не ниже чем 18—20 *атм*. Смесь газов, образовавшихся в процессе реакции, пропускалась через промывные склянки с серной кислотой и затем со спиртом для регенерирования оставшегося BF_3. Далее реакционная масса выливалась в воду, промывалась сначала содовым раствором, затем два раза водой и высушивалась над хлористым кальцием. После этого смесь веществ перегонялась над металлическим натрием, а затем собранное вещество фракционировалось на колонке эффективностью 51—52 теоретические тарелки; не перегоняющиеся при нормальном давлении диалкилтолуолы разделялись на вакуумной колонке эффективностью 48—50 теоретических тарелок. Полученные вещества, константы которых близки к литературным данным для таких же углеводородов, окислялись щелочным раствором перманганата калия по Ульману.

Во всех случаях при окислении моноалкилтолуолов получена терефталевая кислота; ее метиловый эфир, полученный по описанному методу [10], плавился при 141—141,5°. Смешанная проба с диметиловым эфиром терефталевой кислоты депрессии не давала. Диалкилтолуолы, выделенные нами, дали при окислении тримеллитовую кислоту, которая после перекристаллизации из кипящего этилового спирта плавились при 236—238°; ее метиловый эфир имел т. пл. 175—176,5°. Литературные данные для 1-метилового эфира тримеллитовой кислоты [11]: т. пл. 177°. Отсюда мы делаем вывод о строении полученных веществ: при алкилировании толуола спиртами в указанных условиях в присутствии BF_3 получаются 1-метил-4-алкилбензолы; наряду с ними образуются 1-метил-2,4-диалкилбензолы, но выход их не превышает 9—17%. Следовательно, трехфтористый бор можно с успехом применять для получения пара-замещенных алкилбензолов.

Алкилирование толуола н.пропиловым спиртом

1. 117 *г* спирта (150 *мл*) были насыщены 65,0 *г* BF_3. 175,5 *г* толуола и 182,9 *г* (молярные отношения 1 : 1) молекулярного соединения спирта с трехфтористым бором нагревались в автоклаве до 180°, максимальное давление при этом достигало 50 *атм*. Весь процесс продолжался 6 час. Получено 289 *г* алкилата. При перегонке на колонке были выделены вещества, данные для которых приведены в табл. 1, а выходы углеводородов показаны в табл. 2.

2. Взяты молекулярные отношения реагентов 2 : 1; спирта, насыщенного BF_3, 183 *г*, толуола 88 *г*. При той же температуре максимальное давление было 48 *атм*. Если при молярном отношении толуола и спирта 1 : 1 выход алкилтолуолов не превышал 65%, то при соотношении тех же реагентов 1 : 2 выход алкилтолуолов в пересчете на вступивший в реакцию толуол достигал 87%.

Алкилирование толуола другими спиртами проводилось в аналогичных условиях, поэтому все данные для краткости нами сведены в табл. 1 и 2. Следует остановиться лишь на двух примерах, когда реакция проводилась при давлении 110—120 *атм*. Так, при алкилировании толуола изобутиловым спиртом было взято в реакцию полуторное количество исходных толуола и спирта против обычного. При температуре 180° максимальное давление достигало 105—110 *атм*. Однако и при этом давлении общий выход алкилтолуолов оставался приблизительно таким же, как и при реакции, идущей при 60 *атм* в другом опыте. Аналогичное явление наблюдалось и при алкилировании толуола изоамиловым спиртом. Отсюда мы делаем вывод, что для реакции алкилирования толуола спиртами достаточно 50—60 *атм*, и более высокое давление на общий выход алкилтолуолов не влияет.

ВЫВОДЫ

1. При алкилировании толуола спиртами в присутствии трехфтористого бора под давлением 50—60 *атм* и 170—180° получаются преимущественно пара-замещенные алкилтолуолы с выходами 52—78%; выход диалкилтолуолов при этом не превышает 9—17%.

2. Выходы алкилтолуолов зависят от молярных отношений исходных реагентов: при молярном отношении толуола к спирту 1 : 2 выходы алкилтолуолов повышаются на 20—25%.

3. При проведении реакции алкилирования толуола спиртами под давлением в принятых условиях изомеризации вторичных радикалов не наблюдается.

Латвийский государственный университет
и Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Топчиев, Г. М. Мамедалиев и А. Н. Кислинский, Докл. АН СССР **112**, 1071 (1957).
2. И. А. Ромадан и Т. И. Рендель, Ж. общ. химии **26**, № 1, 202 (1956).
3. И. А. Ромадан, Ю. Е. Пелчер и О. А. Витол, Изв. АН Латв. ССР, № 4 (117), 143 (1957).
4. И. А. Ромадан и Л. Лауберте, Изв. АН Латв. ССР **12** (125), 151 (1957).
5. И. А. Ромадан и С. Берга, Ж. общ. химии 28, 413 (1958).
6. R. B. Williams, S. H. Hastings, J. A. Anderson, Analyt. Chem. 24, № 12, 1911 (1952); L. C. Gibbon, J. F. Thompson и др., J. Amer. Chem. Soc. 68, № 6, 1130 (1946).
7. П. П. Шорыгин, В. Исагулянц и А. Гусева, Ber. 66, 1426 (1933).
8. G. Desseigne, Bull. Soc. chim. France (5) 2, 617 (1935).
9. O. Wallach, Nachrichten von der koniglichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, 1915.
10. Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер и М. В. Кобыльская, Ж. общ. химии 7, 169 (1937).
11. R. Wigscheider, H. F. Perndanner, O. Anspitzer, Monatsh. 31, 1267 (1910).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 4

Ф. В. БЕЛЬЧЕВ, Н. И. ШУЙКИН и С. С. НОВИКОВ

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ НА СМЕШАННЫХ ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

В предыдущей работе [1] нами было показано, что реакция аминирования н. бутанола на смешанных окисных катализаторах, составленных из окиси алюминия и окисей железа и титана, при нормальном давлении протекает с бóльшим выходом аминов, чем на чистой окиси алюминия. В связи с этим мы поставили перед собой задачу выяснить влияние повышенных давлений аммиака на выходы аминов, для чего исследовали условия каталитического синтеза бутил- и амиламинов на тех же катализаторах и некоторых других в проточной системе.

Ранее мы уже ссылались на исследования [1], посвященные изучению реакции замещения гидроксильной группы в спиртах на аминогруппу как при нормальных, так и при повышенных давлениях, главным образом в автоклавах или запаянных трубках; исследований же в аппаратах проточной системы при повышенных давлениях, за исключением работы Козлова и Пановой [2], в литературе не имеется. Между тем именно работы в этом направлении представляют несомненный интерес в связи с необходимостью изыскания новых рациональных путей синтеза аминов алифатического ряда.

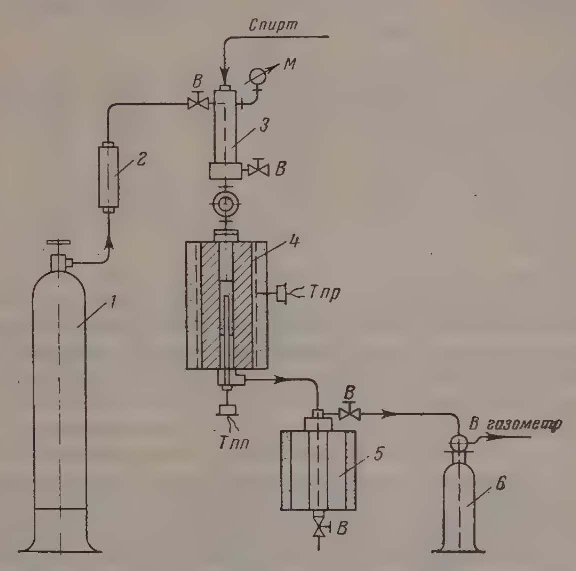
Изучение реакции аминирования низших спиртов в паровой фазе под действием аммиака на дегидратирующих катализаторах при нормальном давлении, начатое Сабатье [3], привело к установлению оптимальных условий получения аминов и разработке методов приготовления эффективных катализаторов. Было выявлено, что наиболее подходящими для каталитического аминирования спиртов являются следующие условия: температура 300—450°, молярные соотношения спирта и аммиака от 1 : 1,5 до 1 : 4, объемная скорость 0,3—0,5 час$^{-1}$ и катализаторы — окись алюминия, платинированный силикагель, силикагель с окисью тория и др.

Полученные в настоящей работе экспериментальные данные показывают, что при научно обоснованном подборе катализаторов и условий аминирования спиртов можно добиться значительных выходов аминов. Из этих данных также следует, что существенное влияние на протекание реакции оказывают не только катализаторы и условия алкилирования, но и природа исходных спиртов, а также конечных продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе была исследована сравнительная активность следующих катализаторов: чистая окись алюминия (85%) + окись железа (15%), окись алюминия (95%) + окись титана (5%), окись алюминия (90%) + окись магния (10%) и алюмосиликат заводского приготовления. Все применявшиеся катализаторы, за исключением последнего, готовились совместным осаждением молярных растворов азотнокислых солей соответствующих металлов разбавленным раствором аммиака (12%), при энергичном размешивании образующихся гидроокисей. Осадки гидро-

окисей декантировались, а затем промывались дистиллированной водой при помощи электроцентрифуги до полного удаления ионов NO_3 и после предварительного подсушивания при 80° формовались на специальном прессе в цилиндрики диаметром 3—4 *мм* и длиной 5—6 *мм*; затем они высушивались при 120°. Перед опытами через каждый катализатор пропускался медленный ток аммиака в течение 1 часа.



Лабораторная установка для проведения реакций под давлением:

М — манометр; *В* — вентиль высокого давления; *ТПП* — термопара показывающая; *ТПР* — термопара регулирующая

Исходные спирты предварительно дважды перегонялись; они обладали следующими свойствами: н. бутанол — т. кип. 116—117° (757 *мм*); d_4^{20} 0,8106; n_D^{20} 1,3991; изобутанол — т. кип. 107—108° (742 *мм*); d_4^{20} 0,8050; n_D^{20} 1,3968; н.пентанол — т. кип. 137—138° (754 *мм*); d_4^{20} 0,8170; n_D^{20} 1,4100; 2-метилбутанол-1 — т. кип. 127—128° (740 *мм*); d_4^{20} 0,8161; n_D^{20} 1,4075. Свойства взятых для исследования спиртов хорошо согласуются с описанными в литературе [4—6].

Опыты проводились на установке проточного типа, изображенной на фигуре. Аммиак из баллона *1* под соответствующим давлением поступал через осушительную колонку *2*, заполненную твердым едким кали, в смесительную камеру-капельницу *3*, куда предварительно подавался спирт. Аммиачно-спиртовая смесь поступала далее в каталитическую трубку реактора *4*. В эту трубку с внутренним диаметром 25 *мм* предварительно помещалось 75 *мл* (45 *г*) катализатора; температура регулировалась электронным потенциометром. Продукты катализа направлялись в приемник-сепаратор *5*, охлаждаемый смесью льда с солью. Сконденсированные пары отделялись в приемнике *5* от газообразных продуктов реакции, которые через склянку *6* с разбавленной серной кислотой поступали в газометр. Продолжительность опытов определялась количеством взятого спирта и колебалась от 1 до 3 час. Катализаты из приемника сливались в склянку с разбавленной серной кислотой, а затем обрабатывались по методике, описанной в нашей предыдущей работе [1]. Газообразные продукты катализа анилизировались в аппарате ВТИ.

Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 1, 2 и 3.

Таблица 1

Влияние давления, объемной скорости и температуры на выход продуктов

Давление аммиака в *атм*	Температура опыта в °C	Объемная скорость в час$^{-1}$	Количество взятого н. бутанола в *г*	Выделено аминов		Содержание в %		Получено газа в *мл* (НТД)	Состав газа в %		
				в *г*	в % на взятый спирт	альдегида	нитрила		непредельных углеводородов	водорода	предельных углеводородов
1,0	370	0,5	60,0	7,6	12,7	2,8	1,1	12000	78,9	4,3	16,8
4,0	370	0,5	60,0	12,8	21,4	2,6	2,3	7400	80,4	6,2	13,4
6,0	370	0,5	60,0	14,8	24,6	2,2	3,2	7000	80,5	8,4	10,7
3,5	370	0,5	60,0	17,0	28,4	2,0	3,4	5600	80,9	10,8	8,3
9,5	370	0,5	60,0	14,2	23,5	1,5	4,0	4000	81,4	9,3	9,2
8,5	370	0,37	90,0	32,4	36,1	2,1	2,3	7400	83,4	10,6	5,8
8,5	370	0,25	60,0	20,0	33,4	2,4	2,6	6000	85,6	8,6	6,2
8,5	350	0,37	90,0	22,4	25,0	2,5	3,1	6200	33,0	8,9	7,3
8,5	400	0,37	90,0	22,6	25,4	2,5	2,8	9000	86,1	7,4	6,2

Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что оптимальными условиями каталитического аминирования н. бутанола на смешанном алюмотитановом катализаторе, проявившем наибольшую активность по сравнению с остальными исследованными в этой работе катализаторами, являются давление аммиака 8,5 *атм*, объемная скорость 0,37 час$^{-1}$ и температура 370°. Увеличение давления от 1 до 8,5 *атм* приводит к возрастанию выхода аминов в 2—3 раза по сравнению с выходами, получаемыми при нормальном давлении. Дальнейшее повышение давления аммиака снижает выход аминов, по-видимому, вследствие происходящей конденсации аммиака в условиях наших опытов. Обращает на себя внимание также и тот факт, что каталитическое аминирование спиртов при повышенных давлениях сопровождается значительным снижением газообразования, очевидно, вследствие замедления процессов разложения спирта, а также образующихся аминов. Количество газов, получающихся при оптимальном давлении аммиака, снижается более чем в два раза по сравнению с тем количеством, которое образуется при нормальном давлении. Изменение температуры при проведении реакции в сторону ее увеличения от оптимальной всегда приводило в наших опытах к усилению газообразования и, соответствен-

Таблица 2

Результаты синтеза аминов на смешанных окисных катализаторах при оптимальных условиях

(370°, давление 8,5 *атм*, объемн. скорость 0,37 час$^{-1}$)

Катализатор	Расход спирта в *г*	Выделено аминов		Состав аминов в %			Расход спирта в *г*	Выделено аминов		Состав аминов в %		
		в *г*	в % к взятому спирту	перв.	втор.	трет.		в *г*	в % к взятому спирту	перв.	втор.	трет.
	н. Бутанол						Изобутанол					
Окись алюминия	60,0	17,8	29,6	50,1	32,0	17,9	45,0	12,3	27,3	45,8	39,2	15,0
85% Al_2O_3 + +15% Fe_2O_3	120,0	41,2	34,3	31,5	43,1	25,4	60,0	18,9	31,5	35,0	44,9	19,6
95% Al_2O_3 + + 5% TiO_2	45,0	16,2	36,1	80,1	19,9	—	45,0	15,9	35,3	76,8	23,2	—
90% Al_2O_3 + + 10% ZnO	45,0	15,1	33,6	61,5	23,1	15,4	45,0	13,9	31,0	75,0	14,9	10,0
90% Al_2O_3 + + 10% MgO	60,0	17,0	28,3	47,0	50,2	1,8	45,0	12,4	27,5	45,6	51,4	3,0
Алюмосиликат (промышленный)	60,0	21,2	35,3	86,7	13,3	—	45,0	14,2	32,5	89,3	10,6	—

Таблица 3

Результаты синтеза аминов на смешанных окисных катализаторах при оптимальных условиях
(370°, давление 8,5 *атм*, объемн. скорость 0,37)

Катализатор	Расход спирта в *г*	Выделено аминов		Состав газа в %			Расход спирта в *г*	Выделено аминов		Состав газа в %		
		в *г*	в % к взятому спирту	непред. углеводороды	водород	предельн. углеводороды		в *г*	в % к взятому спирту	непред. углеводороды	водород	предельн. углеводороды
	н. Пентанол						**2-Метилбутанол-1**					
Окись алюминия	45,0	12,4	28,4	52,0	27,7	20,3	65,0	15,0	25,0	81,0	7,4	11,3
85% Al_2O_3 + + 15% Fe_2O_3	105,0	29,5	28,1	38,6	40,4	21,0	60,0	14,9	26,8	17,8	75,4	6,6
95% Al_2O_3 + + 5% TiO_2	45,0	15,4	34,3	78,4	13,0	8,6	45,0	15,2	34,0	80,4	10,9	8,4
90% Al_2O_3 + + 10% ZnO	45,0	14,1	32,2	58,6	30,4	11,0	45,0	13,2	29,4	28,4	66,4	5,0
90% Al_2O_3 + + 10% MgO	45,0	12,1	27,0	56,0	40,0	4,0	45,0	11,9	26,5	70,3	21,0	8,4
Алюмосиликат (заводской)	45,0	14,7	32,7	77,3	20,2	2,5	45,0	13,7	30,0	65,8	25,9	7,9

но, понижению выходов аминов. Отклонение от оптимальной скорости прохождения паров спирта и аммиака через катализатор во всех опытах отмечалось затуханием реакции аминирования. Оценивая активность взятых для исследования катализаторов, следует отметить, что по сравнению с чистой окисью алюминия большую активность обнаружили почти все смешанные катализаторы, а из последних наиболее активным оказался катализатор, состоящий из окиси алюминия (95%) и окиси титана (5%). На этом катализаторе н. бутанол при взаимодействии с аммиаком дает 36,1% смеси аминов, изобутанол — 35,3%, н. пентанол — 34,3% и изопентанол — 34,0% в расчете на взятый спирт. Алюмосиликатный, алюможелезный и алюмоцинковый катализаторы по своей каталитической активности близко следуют за алюмотитановым и ведут процесс аминирования спиртов, как показывают данные табл. 2 и 3, примерно на одинаковом с ним уровне. На всех этих катализаторах, в условиях наших опытов,

Таблица 4

Свойства аминов, полученных аминированием спиртов на смешанных катализаторах

Амины	Т. кип. в °С (*р* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Литературные ссылки
н. Бутиламин	77—78 (765)	1,3982	0,7402	[7]
Ди-н.бутиламин	159—160 (765)	1,4083	0,7662	[8]
Три-н. бутиламин	216—217 (765)	1,4202	0,7790	[9]
Изобутиламин	67—68 (754)	1,3964	0,7281	[10]
Диизобутиламин	138—139 (754)	1,4094	0,7463	[11]
Триизобутиламин	192—193 (770)	1,4234	0,7662	[12]
н. Амиламин	103—104 (743)	1,4100	0,7626	[13]
Ди-н.амиламин	203—204 (754)	1,4172	0,7792	[14]
Три-н.амиламин	242—244 (741)	1,4254	0,7921	[14]
Изоамиламин	95—96 (757)	1,4040	0,7594	[15]
Диизоамиламин	190—192 (758)	1,4205	0,7680	[16]
Триизоамиламин	233—234 (768)	1,4287	0,7821	[17]

кроме смеси аминов, получаются также в небольших количествах непредельные углеводороды, водород, парафиновые углеводороды, альдегиды и нитрилы. Свойства аминов, выделенных нами из катализатов, представлены в табл. 4.

На основании полученных нами экспериментальных данных совершающиеся при каталитическом аминировании алифатических спиртов процессы можно выразить следующей схемой:

$$(RCH_2CH_2)_3N + H_2O$$

$$\uparrow RCH_2CH_2OH$$

$$RCH_2CH_2OH \nearrow H_2O + RCH=CH_2 \xrightarrow{NH_3} RCH_2CH_2NH_2 \xrightarrow{RCH_2CH_2OH} (RCH_2CH_2)_2NH + H_2O$$

$$RCH_2CH_2OH \searrow H_2 + RCH_2C\begin{matrix}{}^{\nearrow O}\\{}_{\searrow H}\end{matrix} \xrightarrow{NH_3} RCH_2CH=NH + H_2O$$

$$RCH_2CH=NH \xrightarrow{H_2} RCH_2CH_2NH_2 \rightarrow RCH_2CN + 2H_2$$

ВЫВОДЫ

1. Исследована реакция парофазного аминирования н. бутанола, изобутанола, н. пентанола и изопентанола в присутствии чистой окиси алюминия и смешанных катализаторов, состоящих из окиси алюминия и окисей титана, железа, цинка, магния и алюмосиликата при повышенных давлениях в проточной системе.

2. По сравнению с чистой окисью алюминия наибольшую активность проявили смешанные катализаторы, состоящие из окиси алюминия (95%) и окиси титана (5%), окиси алюминия (85%) и окиси железа (15%), окиси алюминия (90%) и окиси цинка (10%), которые дают 34—36,1% аминов в расчете на взятый спирт.

3. Оптимальными условиями аминирования бутиловых и амиловых спиртов являются давление 8,5 *атм*, объемная скорость 0,37 час$^{-1}$ и температура 370°.

Белорусская сельскохозяйственная академия и
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
12.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. В. Бельчев и Н. И. Шуйкин, Ж. общ. химии 26, 2218 (1956).
2. Н. С. Козлов и Н. И. Панова, Ж. общ. химии 26, 2602 (1956).
3. П. Сабатье, Катализ в органической химии, Госхимиздат, М., 1932.
4. Ed. Buchner, J. Meisenheimer, Ber. 41, 1411 (1908).
5. L. Bouveault, G. Blanc, Франц. пат. 164294, 5.VII, 1903; Chem. Zbl. 1905, II, 1700.
6. W. Marckwald, Ber. 37, 1039 (1904).
7. M. A. Berg, Ann. chim. Phys. (7) 3, 294 (1894); H. R. Nace, J. Amer. Chem. Soc. 75, 3646 (1953).
8. Ad. Lieben, A. Rossi, Lieb. Ann. Chem. 158, 172 (1871); E. C. Arnett, J. Miller, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5393 (1951).
9. A. Mailhe, Chem. Z. 34, 1179 (1910).
10. G. Schuerch, E. H. Huntress, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2240 (1949); E. T. Borrows, B. M. Hargreaves, J. Chem. Soc. 1947, 197.
11. J. Willcox, T. Brunel, J. Amer. Chem. Soc. 38, 1838 (1916); M. A. Berg, Ann. Chim. Phys. (7) 3, 294 (1894).
12. L. Malbot, Ann. Chim. Phys. 13, 493 (1888); J. Timmermans, Bul. Soc. Chim. Belg. 28, 392 (1921).
13. Н. А. Меншуткин, Ж. русск. физ.-хим. о-ва 29, 616 (1897); R. Koo... J. G. Miller, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5393 (1951).
14. E. T. Borrows, B. M. Hargreaves, J. Chem. Soc. 1947, 197.
15. J. L. E. Erikson, Ber. 59, 2665 (1926); R. Brown, J. Chem. Soc. 1946, 78...
16. Traube, Engelhardt, Ber. 44, 3151 (1911); A. Skita, Keil, H...vemann, Ber. 66 1406 (1933).
17. R. T. Plumpton, J. Chem. Soc. 39, 332 (1881).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 4

И. Л. КОТЛЯРЕВСКИЙ и Л. И. ВЕРЕЩАГИН

ПОЛУЧЕНИЕ ПИРИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА С АММИАКОМ

Существует весьма ограниченное число работ, посвященных каталитической конденсации ацетиленовых соединений с аммиаком. Эти работы касаются в основном конденсации ацетилена с аммиаком, приводящей к получению ацетонитрила и пиридиновых оснований. Изучению в этом смысле из ацетиленовых соединений подвергался лишь один дивинилацетилен, относительно конденсации которого с аммиаком в одном патенте [1] указывается на получение α-пиколина над Al_2O_3 при 250°. Во всех работах, посвященных получению ацетонитрила из ацетилена и аммиака, в качестве основного катализатора указывается окись хрома на окиси алюминия, применяются также и другие катализаторы — ZnO/ThO_2, Fe_2O_3, $ZnCl_2$, $ZnSO_4$ на глине, $ZnSO_4$ на силикагеле и другие [2—5]. Реакцию ведут при 300—500° выход ацетонитрила 85—95%. В некоторых случаях побочно получаются производные пиридина [3], 2-пиколин, 2,4-лутидин, 2, 4, 6-триметилпиридин, 2-метил-5-этилпиридин и др.

Синтез пиридиновых оснований по этой реакции ведется в тех же условиях, что и синтез ацетонитрила, и из анализа литературных данных трудно установить различия в проведении этих двух процессов. Конденсация ацетилена с аммиаком проводилась как без давления в проточных системах, так и под давлением.

Для синтеза пиридиновых оснований из ацетилена и аммиака применялись в основном хромовые и кадмиевые окисные катализаторы на окиси алюминия или фуллеровой земле, а также другие окиси (Mo, Zn и др.) и кадмиевые соли хромовой, вольфрамовой, ванадиевой, титановой и молибденовой кислот [6—10]. Реакции велись при 170—400°, причем содержание пиридиновых оснований в катализате доходило до 79%, из которых 60% составлял пиколин. В одной из работ [7] указывается, что наилучший выход пиридиновых оснований получается на $Cd_3(PO_4)_2$ при 350—400°.

Под давлением 30 *атм* реакцию между ацетиленом и аммиаком проводят при 170—200° над солями Cd, Hg, Cu, Co, Ti, Ni. При этом получается еще более сложная смесь пиридиновых оснований, чем при работе при нормальном давлении [11—13]. Химия винилэтилкарбинолов весьма подробно изучена Назаровым и сотрудниками, [14] однако нам не удалось ничего найти по взаимодействию этих соединений с аммиаком.

В связи с тем что в нашей лаборатории изучается ароматизация дивинилацетиленовых углеводородов и близких к ним соединений [15], мы решили проверить возможность синтеза пиридиновых оснований каталитической конденсацией 2-метилгексадиен-2,5-ина-3 и диметилвинилэтинилкарбинола с аммиаком. Как удалось установить, на катализаторах $Cr_2O_3/MgO/Al_2O_3$ (18 : 2 : 80), $CdHPO_4/CaHPO_4$ (20 : 80), CdO/Al_2O_3 (30 : 70) и Cd/Al_2O_3 (20 : 80) 2-метилгексадиен-2,5-ин-3 с аммиаком дает при 410—520° небольшое количество пиридиновых оснований.

Значительно лучше реакция идет с диметилвинилэтинилкарбинолом, где на катализаторах $Cr_2O_3/MgO/Al_2O_3$ (18 : 2 : 80), CdO/Al_2O_3 (30 : 70), $CdHPO_4/CaHPO_4$ (20 : 80), $CdCrO_4/Al_2O_3$ (20 : 80), Cd/Al_2O_3 (20 : 80),

Таблица 1

Влияние условий опыта на выход пиридиновых оснований из диметилэтинилкарбинола и аммиака на $Cr_2O_3/MgO/Al_2O_3$

№ опыта	Температура в °C	Объемная скорость карбинола	Молярное соотношение карбинола к аммиаку	Выход катализата в %	Выход фракции 140—175° на катализат в %
Влияние температуры					
18	370	0,38	1 : 2,3	77,0	6,9
10	405	0,39	1 : 2,8	88,7	10,0
27	430	0,42	1 : 2,6	75,6	13,8
2	460	0,40	1 : 2,8	69,7	12,7
15	510	0,40	1 : 2,5	61,0	11,3
16	535	0,39	1 : 2,5	58,0	10,6
Влияние объемной скорости карбинола					
13	430	0,19	1 : 3,2	63,5	12,7
25	425	0,32	1 : 3,2	79,2	19,1
26	420	0,32	1 : 3,3	78,1	17,7
29	430	0,34	1 : 3,3	76,2	18,3
30	425	0,34	1 : 3,3	81,5	19,3
20	420	0,50	1 : 3,3	80,8	21,3
3	420	0,55	1 : 3,1	81,4	21,0
12	430	0,90	1 : 3,4	85,0	17,5
Влияние молярного отношения					
21	420	0,35	1 : 1,6	75,2	11,0
7	430	0,36	1 : 2,2	82,5	15,0
25	425	0,32	1 : 3,2	79,2	19,1
29	430	0,34	1 : 3,3	76,2	18,3
30	425	0,34	1 : 3,3	81,5	19,3
28	430	0,32	1 : 4,5	80,4	19,8
1	420	0,35	1 : 7,0	79,8	19,1

Al_2O_3 и K = 16 при температурах 350—520° получается смесь пиридиновых оснований, которая при проведении реакции в оптимальных условиях состоит в основном из 2,4-диметилпиридина, 2,6-диметилпиридина и 2, 4, 6-триметилпиридина.

Если бы реакция протекала через промежуточное образование 2-метилдивинилацетилена дегидратацией диметилвинилэтинилкарбинола, можно было бы ожидать получения в основном 2,5-диметилпиридина:

$$CH_3-\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-C\equiv C-CH=CH_2 \xrightarrow{-H_2O} CH_2=C(CH_3)-C\equiv C-CH=CH_2 \xrightarrow{NH_3} \text{2,5-диметилпиридин}$$

Однако низкий выход пиридиновых оснований из 2-метилдивинилацетилена и получение из диметилвинилэтинилкарбинола 2,4- и 2,6-лутидинов заставляют нас предположить иной механизм реакции:

$$(CH_3)_2C(OH)-C\equiv C-CH=CH_2 \xrightarrow{NH_3} (CH_3)_2C(\ddot{N}H_2)-C\equiv C-CH=CH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \left[(CH_3)_2C(\ddot{N}H_2)-C\equiv C-CH=CH_2\right] \longrightarrow \text{2,4-диметилпиридин} + \text{2,6-диметилпиридин}$$

Гидроксильная группа в диметилвинилэтинилкарбиноле весьма подвижна и в условиях реакции должна легко замещаться на аминогруппу аналогично тому, как это происходит при конденсации аллилового спирта с аммиаком на $Cd_3(PO_4)_2$ [16]. Неподеленная электронная пара аминогруппы вызывает легкий отрыв отрицательного иона метила, как это имеет место при пинаколиновой перегруппировке, или по меньшей мере ослабляет связь между метилом и углеродным атомом, несущим аминогруппу, что облегчает перегруппировку с переходом метильной группы в третье или пятое положение с одновременным передвижением кратных связей с последующим замыканием в соответствующее пиридиновое основание. Образование 2,4,6-триметилпиридина, по-видимому, объясняется частичным разложением исходного карбинола и связанным с этим наличием в реагирующей смеси ионов метила.

Наиболее подробно реакция исследована на двух катализаторах CdO/Al_2O_3 (30:70) и $Cr_2O_3/MgO/Al_2O_3$ (18 : 2 : 80). Испытывалось влияние на выход легких пиридиновых оснований температуры, объемной скорости и молярного соотношения реагентов. Наилучшие результаты получены на кадмиевом катализаторе при 360°, объемной скорости 0,69 *л* на 1 *л* катализатора в час и молярном соотношении аммиака и карбинола 3,3 : 1. При этом выход катализата составляет ~ 70%; он содержит 23% воды, 48% общих оснований и 29% нейтральных продуктов. Пиридиновые основания на 75,0% состоят из 2,4-, 2,6-диметил- и 2,4,6-триметилпиридина.

На хромовом катализаторе при 420°, объемной скорости 0,5 $час^{-1}$ и молярном соотношении аммиака и карбинола 3,3 : 1 катализат, получающийся с выходом 80,8%, содержит 41% общих оснований, из которых 49,5% составляют вышеуказанные ди- и триметилпиридины. На остальных катализаторах выходы пиридиновых оснований ниже вышеуказанных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакции проводились в кварцевой трубке диаметром 16 *мм* и длиной 1200 *мм* с помещенным в ней катализатором. Трубка обогревалась каталитической печью с регулировкой температуры в пределах ± 2°. Аммиак по-

Таблица 2

Влияние условий опыта на выход пиридиновых оснований из диметилвинилэтинилкарбинола и аммиака на CdO/Al_2O_3

№ опыта	Температура реакции в °C	Объемная скорость карбинола $\frac{л}{л \cdot час}$	Молярное соотношен. карбин. / аммиак	Выход катализата в %	Выход фракции 140—175° на катализат в %
Влияние температуры					
55	290	0,53	1 : 4,6	58,2	18,5
56	320	0,53	1 : 4,2	63,5	23,4
57	345	0,54	1 : 4,5	65,0	34,0
51	360	0,54	1 : 4,2	72,0	34,3
65	420	0,53	1 : 4,3	73,4	28,1
66	450	0,52	1 : 4,4	70,8	24,5
Влияние объемной скорости карбинола					
67	365	0,45	1 : 3,4	70,2	26,5
64	360	0,69	1 : 3,3	68,5	37,5
54	370	0,71	1 : 3,7	73,5	37,5
63	360	0,71	1 : 3,3	73,0	34,0
68	370	0,90	1 : 3,4	74,7	21,9

Таблица 3

Данные разгонки пиридиновых оснований, полученных на $Cr_2O_3/MgO/Al_2O_3$

№ фракции	Температура в °C (720 *мм*)	Вес фракции в *г*	Содержание фракции в %	n_D	Т. пл. пикрата в °C	Т. пл. хлорплатината в °C	Т. пл. хлормеркурата в °C	Литературные данные: т. кип. в °C	n_D^{20}	т. пл. пикрата в °C	т. пл. хлорплатината	т. пл. хлормеркурата в °C	Вещество
I	до 141,5	1,200	1,16										
II	141,5—143,5	27,600	26,6	n_D^{17} 1,4983	162—162,5	212—214 (разл.)	189—190	142—143	1,4971	161—163	210 (разл.)	191,5	2,6-Лутидин
III	143,5—156,0	1,750	1,7										
IV	156—159	6,500	6,3	n_D^{18} 1,5005	182—183	213—215 (разл.)	—	159	n_D^{14} 1,5033	182,5	216 (разл.)	—	2,4-Лутидин
V	159—165	1,300	1,2										
VI	165—170,1	8,400	8,1	n_D^{18} 1,4989	155—156	227 (разл.)	158	171	1,4981	155—156	224 (разл.)	158—160	2,4,6-Коллидин
	Остаток	52,350	50,5										

Таблица 4

Данные разгонки пиридиновых оснований, полученных на CdO/Al_2O_3

№ фракции	Температура в °C (720 *мм*)	Вес фракции в *г*	Содержание фракции в %	n_D^{20}	Т. пл. пикрата в °C	Т. пл. хлорплатината в °C	Т. пл. хлормеркурата в °C	Литературные данные: т. кип. в °C	n_D^{20}	т. пл. пикрата в °C	т. пл. хлорплатината в °C	т. пл. хлормеркурата в °C	Вещество
I	до 141,5	4,800	8,1	—	—								
II	141,5—143,6	28,300	47,8	1,4970	162—163	212—214 (разл.)	190	142—143	1,4971	161—163	210 (разл.)	191,5	2,6-Лутидин
III	143,5—156,0	2,480	4,2	—	—								
IV	156,0—160,5	5,200	8,8	n_D^{23} 1,4955	181—182	213—216 (разл.)	—	159	n_D^{14} 1,5033	182,5	216 (разл.)	—	2,4-Лутидин
V	160,5—168,5	1,700	2,8	—	—								
VI	168,5—172,5	1,950	3,3	1,4985	154,5—156	227 (разл.)	158	171	1,4981	155—156	224 (разл.)	158—160	2,4,6-Коллидин
	Остаток	13,550	22,7	—	—								

давался из баллончика и после осушки щелочью и реометра поступал в реакционную трубку. Карбинол подавался из дозатора, его константы: т. кип. 52—53 (10 *мм*); n_D^{15} 1,4786; стабилизирован гидрохиноном. Катализат конденсировался в двух последовательно поставленных ловушках, охлаждаемых до —15—20°. Для выделения пиридиновых оснований катализат растворялся в соляной кислоте 1 : 1; солянокислый раствор промывался дважды эфиром и подщелачивался твердой щелочью, основания извлекались из щелочного раствора эфиром, сушились над плавленым едким кали.

Высушенный продукт для определения количества низших пиридиновых оснований перегонялся из колбы Фаворского, причем за низшие пиридиновые принималась фракция, выкипавшая при 141—176°, остальное выкипало в пределах 176—240°. Для определения точного состава низших пиридиновых оснований вещество из опытов, проведенных при условиях, близких к оптимальным, перегонялось на колонке в 25 теоретических тарелок. Индивидуальные соединения идентифицировались по температурам кипения, показателям преломления, пикратам и хлорплатинатам.

Катализатор $Cr_2O_3/MgO/Al_2O_3$ (18 : 2 : 80) готовился пропиткой промышленной окиси алюминия рассчитанным количеством раствора хромового ангидрида и углекислого магния в воде, просушкой гранул в сушильном шкафу при 105° и прокаливанием в токе воздуха при 200—350° 2 часа, 350—500°—2 часа и 500°—2 часа.

Влияние температуры, объемной скорости и молярного соотношения реагентов на выход катализата и легких пиридиновых оснований представлено в табл. 1.

По данным таблицы видно, что лучшей температурой является 430°, лучшей объемной скоростью — 0,50 $час^{-1}$; оптимальный выход достигается при молярном соотношении аммиака к карбинолу 3,2 : 1 и затем при дальнейшем повышении молярного соотношения остается постоянным.

При разгонке 103,5 *г* пиридиновых оснований, полученных в оптимальных условиях на хромовом катализаторе, выделено 49,5% индивидуальных пиридиновых оснований; данные сведены в табл. 3. Как видно из табл. 3, фракция II представляет собой 2,6-диметилпиридин, фракция IV—2,4-диметилпиридин и фракция VI 2,4,6-триметилпиридин. Катализатор CdO/Al_2O_3 (30 : 70) готовился пропиткой колбасок промышленной окиси алюминия рассчитанным количеством раствора $Cd(NO_3)_2$, просушкой в сушильном шкафу при 100° и прокаливанием при 400°в токе воздуха в течение 8 час. до прекращения выделения окислов азота. Влияние температуры реакции и объемной скорости на выход катализата и легких пиридиновых оснований представлено в табл. 2, из которой видно, что оптимальными условиями являются 360° и 0,7 $час^{-1}$.

Таблица 5

Влияние состава катализатора на выход общих оснований

№ опыта	Катализатор	Температура в °С	Объемная скорость карбинола $\frac{л}{л \cdot час}$	Молярное соотношение $\frac{карбинол}{аммиак}$	Выход катализата в %	Выход общих оснований на катализат в %
20	$Cr_2O_3/MgO/Al_2O_3$	420	0,50	1 : 3,3	80,8	41,5
22	Al_2O_3	415	0,46	1 : 2,4	74,0	5,5
34	K=16	430	0,32	1 : 2,1	61,5	26,8
38	$CdHPO_4/CaHPO_4$	430	0,55	1 : 4,7	67,0	38,2
48	$CdCrO_4/Al_2O_3$	450	0,57	1 : 3,8	63,5	34,9
42	Cd/Al_2O_3	410	0,50	1 : 4,4	60,0	40,0
54	CdO/Al_2O_3	370	0,71	1 : 3,7	73,5	44,0

При разгонке 59,2 *г* катализата, полученного в оптимальных условиях, выделено 75,0% легких оснований, относительные количества которых представлены в табл. 4. Смешанные пробы пикратов, полученных на хромовом и кадмиевом катализаторах, не дали депрессии температуры плавления. Для сравнения в табл. 5 приведены данные опытов по конденсации диметилвинилэтинилкарбинола на катализаторах.

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведена реакция конденсации диметилвинилэтинилкарбинола с аммиаком на CdO/Al_2O_3, $Cd/Al_{23}O$, $CdHPO_4/CaHPO_4$, $CdCrO_4/$ $/Al_2O_3$, $Cr_2O_3/MgO/Al_2O_3$, K=16, Al_2O_3.

2. Найдены оптимальные условия реакции на катализаторах $CdO/$ $/Al_2O_3$ и $Cr_2O_3/MgO/Al_2O_3$.

3. Предложен механизм реакции.

Восточно-сибирский филиал
Академии наук СССР

Поступило
16.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Carter, Амер. пат. 2175339, 10.X. 1939.
2. T. Ishiguro, E. Kitamura, S. Kubota, N. Tabata (Univ. Kyoto), J. Pharmac. Soc. Japan 72, 607 (1952).
3. F. Runge, H. Hummel, Chem. Technik, 3, 163 (1951).
4. J. Amicl, G. Nomine, Compt. rend. 224, 483 (1947).
5. Campanie de produits et electrometallurgiques Alais, Froqes, Camargue, Англ. пат. 590768, 28.VII. 1947.
6. T. Ishiguro, S. Kubota, O. Kimura, S. Shimomura (Univ. Kyoto), J. Pharmac. Soc. Japan 74, 1009 (1954).
7. T. Ishiguro, M. Itaya, S. Kubota, N. Tabata (Univ. Kyoto), J. Pharmac. Soc. Japan 72, 711 (1952).
8. T. Ishiguro, S. Kubota, J. Pharmac. Soc. Japan 72, 899 (1952).
9. S. Kunichika, Япон. пат. 156434, 10.V. 1943.
10. T. Ishiguro, E. Kitamura (Univ. Tokyo), J. Pharmac. Soc. Japan 71, 556 (1951).
11. R. Nozu, S. Kunitika, E. Nisimura, J. Chem. Soc. Japan 62, 179 (1941).
12. S. Murahashi, S. Otuka, Inst. Sci. Ind. Research Osaka Univ. 7, 121 (1950).
13. W. Reppe и др., Герм. пат. 858399, 8.XII. 1952.
14. И. Н. Назаров, Успехи химии 14, 3 (1945).
15. И. Л. Котляревский, А. Занина, В. Г. Липович, Ж. прикл. химии, № 2, 321 (1957).
16. T. Ishiguro, S. Kubota и др. (Univ. Kyoto), J. Pharmac. Soc. Japan 74, 1100 (1954).
17. И. Хейльброн, Г. Бэнбери, Словарь органических соединений, ИЛ, М., 1949.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 4

Л. Х. ФРЕЙДЛИН и Б. Д. ПОЛКОВНИКОВ

НЕОБРАТИМЫЙ КАТАЛИЗ И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ГИДРИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СВЯЗЕЙ ЦИКЛОГЕКСАДИЕНА-1,3 НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Имеющиеся в литературе данные о гидрировании и необратимом катализе циклогексадиена-1,3 на неметаллических и никелевых катализаторах весьма скудны. Мур, Тримбл и Гринсфельдер [1] нашли, что в присутствии сульфидов никеля и молибдена водородом под давлением гидрируются только те ди- и полиолефины, в которых имеется система сопряженных двойных связей. Например, в присутствии катализатора NiS — Al_2O_3 при 150° и начальном давлении водорода 100 *атм* циклогексадиен-1,3 поглощает только 1 *моль* водорода, т. е. моноолефин не гидрируется. В ряде патентов [2] рекомендовано применять катализатор MoS_2 — Al_2O_3 для селективного гидрирования полиолефинов до моноолефинов при 100—200° и 7—210 *атм*.

Указывается [3], что при применении 65—85% водорода, необходимого для полного насыщения двойных связей, в присутствии скелетного никеля при 2—5 *атм* давления и температурах 0—100° циклические углеводороды с системой сопряженных двойных связей гидрируются до моноолефинов. Безекен [4] изучал необратимый катализ циклогексадиена-1,3 на восстановленном никелевом катализаторе при 180°. Гольдвассер [5] и Тейлор показали, что циклигексадиен частично претерпевает необратимый катализ над окисью хрома при 95°. Необратимый катализ в присутствии скелетного никеля наблюдался только на примере дипентена, превращенного в *p*-цимол и *p*-ментан [6].

Недавно нами было показано, что в присутствии Pd- и Pt-черни при 25° непредельные связи циклогексадиена-1,3 гидрируются последовательно [7]. Одновременно с большой скоростью протекает реакция необрати-

+ H_2 → ; + H_2 → (1)

→ + ; H_2 → (2)

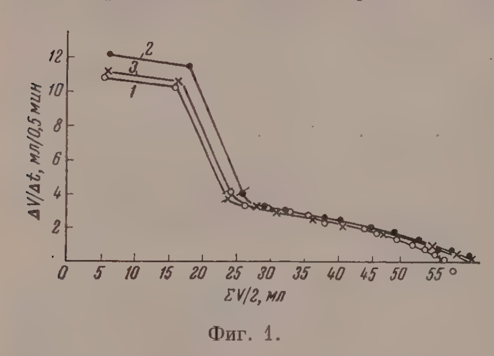
мого катализа до циклогексена и бензола. Полученные в настоящей работе результаты показывают, что в этих же направлениях протекает превращение циклогексадиена в присутствии скелетного никеля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

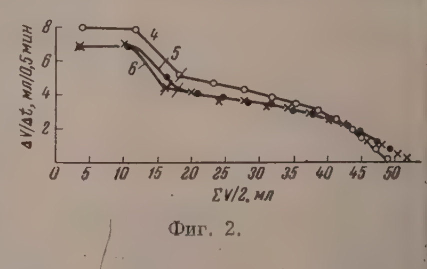
Методика опыта, приготовление циклогексадиена и качественное его определение описаны ранее [7]. Гидрирование проводилось электролитическим водородом при 25° в стеклянной утке, скорость качаний которой составляла 900—1000 в минуту при длине хода 12,7 *см*. В качестве растворителей применялись 96°-ный этиловый спирт и н.гептан. Катализа-

тор готовился выщелачиванием 50% Ni — Al сплава 20%-ной гидроокисью натрия в течение 2 час. при 100°. В реакцию обычно бралось 0,002 *моль* диена и 0,4 *г* катализатора. Предварительно катализатор в течение 20 мин. донасыщался водородом в тех же условиях, в которых проводилось гидрирование. Объемы поглощенного в реакции водорода замерялись каждые 30 сек. Наличие циклогексадиена в растворе определялось при помощи видоизмененной реакции Байера [8], подробно описанной ранее [7], позволяющей обнаружить 1% диена в растворе. В реакции необратимого катализа образуется бензол, который качественно определялся при помощи формалитовой реакции, а количественно — по интенсивности линий ультрафиолетового спектра.

Гидрирование в 96%-ном этиловом спирте. Полученные результаты приведены в табл. 1 и изображены на фиг. 1, 2. На кинетических кривых по оси ординат отложена скорость поглощения водорода в миллилитрах за 0,5 мин., а по оси абсцисс — суммарный объем поглощенного водорода. Из фиг. 1 и 2 видно, что на кинетических кривых легко различить два характерных участка. На первом из них скорость поглощения водорода значительно выше, чем на втором. Можно было предположить, что два участка кривой соответствуют скорости гидрирования последовательно: циклогексадиена и циклогексена. В продуктах реакции найден бензол, а общий объем поглощенного водорода ниже теоретически необходимого для гидрирования взятой навески диена в циклогексан. Как видно из кривой *1* (опыт 1), в среде этилового спирта циклогексадиен-1,3 гидрируется с большой скоростью. Всего поглотилось 56,4 *мл* водорода (57%) против 98,3 *мл* теоретически необходимых. Когда поглощение водорода прекратилось, качественная реакция на циклогексадиен-1,3 была отрицательной. На кинетической кривой отчетливо виден перелом*, соответствующий присоединению 22 *мл* водорода. Аналогичная картина наблюдалась при гидрировании циклогексадиена-1,3 на другом образце никелевого катализатора (фиг. 1, кривые *2—3*, опыты 2 и 3). Поглотилось ~60 *мл* водорода, что составляет примерно 60% теоретически необходимого. Перелом на кинетической кривой наступил после присоединения 23—24 *мл* водорода. Оказалось, что и в этот момент циклогексадиен уже не обнаруживается в растворе. Сходные результаты были получены и на третьем образце катализатора (фиг. 2, кривые *4—6*, опыты 4, 5, 6). После поглощения 51—53% требуемого водорода гидрирование останавливалось.



Фиг. 1.



Фиг. 2.

Таким образом, в присутствии скелетного никеля, как и на Pd и Pt наряду с реакцией гидрирования протекает необратимый катализ циклогексадиена с образованием бензола и циклогексена. Так как циклогексен в условиях опыта гидрируется с поглощением теоретически необходимого объема водорода, то необратимый катализ его не имеет места

* Точка перегиба на всех кинетических кривых помечена черточкой.

Гидрирование и необратимый катализ циклогексадиена-1,3 на скелетном никелевом катализаторе

(условия опытов: навеска пасты никеля — 0,4 *г*; объем растворителя — 10 *мл*; температура — 25°; скорость перемешивания — 900 кач. в 1 мин.)

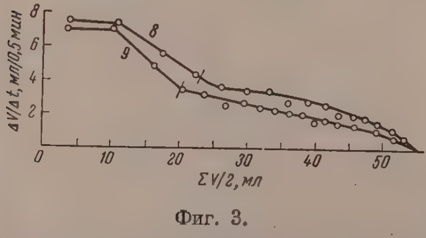
Опыты	Вес диена в *г*	Растворитель	Атмосферное давление в *мм* рт. ст.	Расход водорода в *мл*		Степень превращения диена в реакциях в %		Расход водорода на гидрирование в *мл*		Расход водорода в момент перелома на кривой в *мл*
				теоретический	фактический	необратимого катализа	гидрирования	циклогексена, образовавшегося в рез. необр. катал. диена	циклогексадиена до циклогексена	
1	0,1517	Этиловый спирт	740,0	98,3	56,4	57	43	14,0	21,3	22,0
2	0,1530	» »	748,8	97,9	60,1	51	49	12,6	23,8	24,0
3	0,1530	» »	749,4	97,9	59,8	51	49	12,6	23,8	23,5
4	0,1494	» »	751,9	95,3	49,0	65	35	15,4	16,8	17,0
5	0,1526	» »	747,3	97,9	51,6	63	37	15,4	18,1	18,7
6	0,1515	» »	734,2	99,0	52,2	63	37	15,6	18,3	18,1
7	0,0757	» »	752,0	47,1	21,8	72	28	8,4	6,7	—
8	0,1549	н. Гептан	745,3	99,7	55,6	59	41	14,7	20,5	21,0
9	0,1549	» »	745,3	99,7	55,3	59	41	14,8	20,2	20,0
10*	{ 0,3102	Этиловый спирт	748,6	97,3	158,4	49	51	11,9	24,7	26,0
	{ 0,1516			97,1						
11	0,1516	Этиловый спирт + пиридин	747,7	97,3	26,1	52	48	12,4	23,4	23,4

* Гидрирование циклогексена с добавлением циклогексадиена.

Бензол на скелетном никелевом катализаторе при 25° не гидрируется, поэтому разница между теоретически необходимым и фактически израсходованным объемами водорода позволяет вычислить количества бензола и циклогексена, образовавшиеся в реакции (2), и отсюда — степень превращения взятой навески циклогексадиена в направлениях (1) и (2). Количество бензола, образующегося в реакции необратимого катализа, определялось методом догидрирования на Pt-катализаторе. Так, например, в опыте 6 при гидрировании на никелевом катализаторе 0,1515 *г* циклогексадиена поглотилось 52,2 *мл* водорода, а в опыте 7 с 0,0757 *г* циклогексадиена 21,8 *мл*. После прекращения поглощения водорода раствор отфильтровывался в другую утку с Pt-катализатором, предварительно донасыщенным водородом, и гидрирование продолжалось. При этом в опыте 7 поглотилось еще 27,4 *мл*, а в опыте 6—42,8 *мл* водорода. Общий объем поглощенного водорода в опыте 7 составил 49,2 *мл* и 95 *мл* — в опыте 6. Теоретически вычисленный расход водорода в этих опытах составил соответственно 47,1 и 99,0 *мл*. Расчет показывает, что в этих опытах в спиртовом растворе циклогексадиен подвергся необратимому катализу соответственно на 71,6 и 63,0%, а реакция гидрирования — на 28,4 и 37,0%.

С целью установления последовательности гидрирования двойных связей циклогексадиена была проведена серия параллельных опытов, в которых в определенный момент реакция прерывалась и качественно определялось наличие диена в растворе. Зная величину взятой навески диена и степень его превращения по реакции необратимого катализа, можно вычислить объем водорода, необходимый для гидрирования одной непредельной связи остальной части диена. Полученные данные приведены в таблице(стр.723). В опыте 2 прогидрировалось 0,0743*г* диена, что соответствует поглощению 47,5 *мл* водорода. Если гидрирование циклогексадиена протекает последовательно, то после поглощения 50% этого объема циклогексадиен-1,3 должен отсутствовать в растворе. Аналитически в параллельном опыте было показано, что после поглощения 19,5 *мл* водорода (41% от теорет.) циклогексадиен еще обнаруживается в растворе, а после поглощения 25,1 *мл* водорода (52,8%) он совершенно отсутствует. Аналогично в другом (параллельном) опыте после присоединения 19,8 *мл* водорода (54%) циклогексадиен-1,3 отсутствовал, но обнаруживался после поглощения 17,4 *мл* водорода (47,4%). Полученные результаты и сопоставление данных двух последних граф таблицы показывают, что во всех опытах циклогексадиен-1,3 отсутствует в точке перегиба на кинетической кривой, соответствующей моменту присоединения примерно 50% теоретически необходимого водорода. Таким образом, последовательный характер насыщения связей циклогексадиена-1,3 в присутствии скелетного никеля в спиртовой среде фиксируется также кинетически.

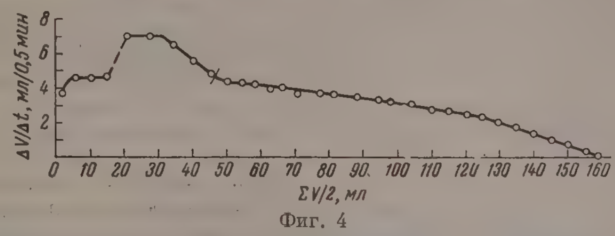
Гидрирование циклогексадиена-1,3 в н. гептане. Полученные результаты приведены в таблице (опыты 8,9) и изображены на фиг. 3. Из фиг. 3 видно, что в н. гептане циклогексадиен также гидрируется с большой скоростью. Точка перегиба на кинетической кривой соответствует моменту присоединения 20—21 *мл* водорода, после чего скорость реакции быстро снижается. На втором участке поглотилось еще 35,1—35,4 *мл* водорода, и реакция прекратилась. Всего поглотилось 55,3—55,6 *мл* водорода, т. е. 56% теоретически необходимого. Следовательно, и в н.гептане гидрирование сопровождается реакцией необратимого катализа. Расчет показывает, что 41% диена подвергся исчерпывающему гидрированию (расход водорода 41 *мл*), а необратимому катализу 59%. Отсюда на гидрирование циклогексена в реакции (1) должно



Фиг. 3.

израсходоваться 20,5 *мл* водорода, а на гидрирование циклогексена, образовавшегося в результате необратимого катализа, 14,7 *мл*; всего 35,2 *мл*. Именно такой объем водорода поглотился на втором участке кинетической кривой после перелома. Гидрюр опыта 9 был перенесен в другую утку с платиновым катализатором для догидрирования бензола. При этом дополнительно поглотилось 43,7 *мл* водорода. Всего поглотилось 99,0 *мл* водорода, вычислено 99,7 *мл*.

В параллельном опыте с целью определения содержания бензола в продукте гидрирования были получены ультрафиолетовые спектры погло-



Фиг. 4

щения гидрюра, снятые на спектрографе ИСП-22 и измеренные методом фотографической фотометрии. В качестве источника сплошного спектра служила водородная лампа по Остроумову. Из сопоставления интенсивности с имеющейся в атласе спектров [9] определено, что в катализате содержится 3,5 *г* бензола в 1 *л* гидрюра. При 59%-ном превращении диена в направлении реакции необратимого катализа в растворе должно было бы содержаться 4,4 *г* бензола на 1 *л*.

Так как в реакции гидрирования (1) поглотилось 41 *мл* водорода, то после расхода 20,5 *мл* водорода весь циклогексадиен-1,3 должен превратиться в циклогексен. В пробе, взятой после присоединения 16 *мл* водорода, диен едва обнаруживался. Это указывает на последовательный характер гидрирования двойных связей циклогексадиена. Последовательность гидрирования циклогексадиена-1,3 можно объяснить адсорбционным вытеснением циклогексена диеном с поверхности катализатора. Правильность этого предположения мы проверили кинетическим методом. С этой целью после нескольких минут от начала гидрирования циклогексена в утку вносилась навеска циклогексадиена. Так как в спиртовом растворе на скелетном никеле начальная скорость гидрирования циклогексена ниже, чем диена, то после внесения последнего скорость поглощения водорода должна возрасти; на кинетической кривой должен появиться максимум и характер кинетической кривой циклогексадиена-1,3 должен сохраниться. После того как диен прогидрируется до циклогексена, на кривой должен появиться перелом, и скорость реакции постепенно станет снижаться. Суммарный расход водорода от начала реакции до момента внесения циклогексадиена-1,3 и после перелома до конца реакции должен соответствовать теоретически вычисленному для гидрирования первоначально взятого циклогексена и циклогексена, образовавшегося в результате гидрирования части циклогексадиена-1,3 и в результате необратимого катализа остальной части его. Расход водорода от момента внесения циклогексадиена-1,3 до точки перегиба должен соответствовать теоретически необходимому для гидрирования циклогексадиена до циклогексена [1]. Результаты опыта 10 подтвердили наше предположение (фиг. 4). Действительно, после внесения циклогексадиена-1,3 скорость реакции возросла с 4 до 7 *мл*/0,5 мин. Затем на кинетической кривой появился перелом, за которым последовало постепенное снижение скорости реакции. Всего поглотилось 158,4 *мл* водорода; из них: на гидрирование циклогексена до момента внесения циклогексадиена-1,3) 17,4 *мл*, на гидрирование внесенного диена (начиная с момента появления максимума на кинетической кривой до точки перегиба) до циклогексена 26,0 *мл*, на гидри-

рование циклогексена от точки перегиба до конца реакции 115,0 *мл*. Всего на гидрирование циклогексена израсходовано 17,4+115,0=132,4 *мл*.

Разница между теоретически вычисленным и фактически поглощенным объемом водорода 194,3—158,4=35,9 *мл* соответствует 0,03641 *г* бензола, образовавшимся в реакции необратимого катализа. При этом образуется также 0,03826 *г* циклогексена, на гидрирование которого до циклогексана требуется в условиях опыта 11,9 *мл* водорода. Остальное количество диена (0,0769 *г*) подверглось гидрированию до циклогексана, на что необходимо 49,4 *мл* водорода. Следовательно, на гидрирование циклогексадиена до циклогексена должно было израсходоваться 24,7 *мл* водорода, а на гидрирование всего образовавшегося в реакции циклогексена вместе с первоначально взятым в реакцию 24,7+11,9+97,1=133,7 *мл* водорода. Фактически израсходовано было 132,4 *мл*. Таким образом, приведенное выше истолкование характера различных участков кинетической кривой гидрирования циклогексадиена-1,3 в смеси с циклогексеном полностью подтвердилось.

Ранее нами было показано [10], что на скелетном никеле, отравленном пиридином, циклопентадиен и толан гидрируются только до соответствующих моноолефинов. Представлялось интересным выяснить влияние пиридина на селективность гидрирования циклогексадиена. В таблице приведены данные опыта 11 гидрирования циклогексадиена в 96%-ном этиловом спирте в присутствии 0,5 *мл* пиридина. Всего присоединилось 26,1 *мл* водорода вместо теоретически необходимых 97,3 *мл*. Как видно из опыта 3, примерно такой объем водорода расходуется в направлении гидрирования (1) взятой навески циклогексадиена в циклогексен. Следовательно, в присутствии пиридина, как и ожидалось, гидрирование циклогексадиена остановилось на стадии циклогексена. Отдельным опытом было подтверждено, что циклогексен действительно не гидрируется на отравленном пиридином катализаторе.

ВЫВОДЫ

1. Изучалось каталитическое превращение циклогексадиена-1,3 в присутствии скелетного никеля при 25°.

2. Гидрирование циклогексадиена протекает в две стадии: сначала образуется циклогексен, а затем циклогексан. В смеси с циклогексеном циклогексадиен избирательно гидрируется до циклогексена.

3. Реакции гидрирования сопутствует необратимый катализ диена в бензол и циклогексен. Отношение скоростей обеих реакций на никеле ~1 : 1,5, т. е. среднее между Pd- и Pt-черней.

4. Природа растворителя: спирт, н. гептан, не оказывает влияния на направление процесса. В присутствии пиридина циклогексадиен гидрируется только до циклогексена.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
12.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. B. J. Moore R. A. Trimble, B. S. Greensfelder, J. Amer. Chem Soc. 74, 373 (1952).
2. Англ. пат. 693407 (1953); Chem. Abstrs. 48, 10047 (1954); пат. ФРГ 898742 (1953) Chem. Zbl. 125, № 39, 8900; РЖХим. 1956, № 6, 17070.
3. Амер. пат. 2360555, 1944; Chem. Abstrs, 1945, 1414.
4. H. J. Böseken, Recuel. trav. chim. 37, 255 (1918).
5. S. Goldwasser, H. S. Taylor, J. Amer. Chem. Soc. 61, 1766 (1939)
6. Г. Л. Дранишников, Ж. общ. химии 26, 1930 (1956).
7. Л. Х. Фрейдлин, Б. Д. Полковников и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, № 5 (в печати).
8. A. Bayer, Ber. 25, 1840 (1892); Liebigs. Ann. 278, 95 (1894).
9. А. В. Иогансен, Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, под ред. М. Т. Тиличеева, Сб. т. IV, Гостоптехиздат, М.— Л., 1953, стр. 375
10. Л. Х. Фрейдлин и Б. Д. Полковников, Изв. АН СССР, Отд. хим н. 1956, 1502.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 4

Г. С. КОЛЕСНИКОВ, Н. В. КЛИМЕНТОВА и Т. И. ЕРМОЛАЕВА

КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

СООБЩЕНИЕ 8. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В РАСТВОРЕ В ПРИСУТСТВИИ ТРИБУТИЛБОРА

В результате проведенных ранее исследований было установлено, что трибутилбор является катализатором полимеризации таких ненасыщенных соединений, как акрилонитрил, метилметакрилат, стирол и этилен [1—3]. Настоящее исследование было проведено нами с целью выяснения некоторых закономерностей полимеризации таких ненасыщенных соединений, как стирол и метилметакрилат в присутствии трибутилбора в среде толуола.

Для выяснения влияния концентрации катализатора на выход полимера и его молекулярный вес была проведена полимеризация метилметакрилата и стирола при различных концентрациях трибутилбора и постоянных прочих условиях. Полимеризацию метилметакрилата проводили при 60° в течение 3 час. при концентрации метилметакрилата 0,25 *моль* на 100 *мл* толуола; концентрация катализатора изменялась от 1 до 6 мол. %, считая на метилметакрилат. Результаты этой серии опытов приведены в табл. 1; молекулярный вес полиметилметакрилата характеризовали удельной вязкостью 0,5%-ного раствора полимера в толуоле при 20°. В этой и всех последующих сериях опытов полимеризацию проводили в атмосфере азота и отделяли полимер от мономера и растворителя перегонкой с водяным паром.

Таблица 1

Полимеризация метилметакрилата в присутствии трибутилбора

Концентрация трибутилбора в мол. % от мономера	Выход полимера в %	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в толуоле при 20°
0,0	3,2	—
1,0	33,6	0,034
2,0	60,8	0,031
3,0	64,1	0,025
4,0	72,8	0,033
5,0	74,4	0,023
6,0	77,2	0,021

Таблица 2

Полимеризация стирола в присутствии трибутилбора

Концентрация трибутилбора в мол. % от мономера	Выход полимера в %	Удельная вязкость 1%-ного раствора полимера в толуоле при 25°
0,5	6,9	—
1,0	8,3	0,073
1,5	8,5	0,066
2,0	27,7	0,068
2,5	28,4	0,068
3,0	18,8	0,055

Полимеризацию стирола проводили при 50° в течение 4 час. при концентрации стирола 0,25 *моль* на 100 *мл* толуола. Результаты этой серии опытов приведены в табл. 2

Из табл. 1 и 2 видно, что при принятых условиях реакции концентрация катализатора, равная 2 мол. %, является минимальной, и понижение концентрации катализатора ниже этой величины приводит к резкому уменьшению выхода полимера.

Две следующие серии опытов были проведены для выяснения влияния температуры на течение процесса полимеризации. Как при полимеризации метилметакрилата, так и при полимеризации стирола концентрация трибутилбора была равна 2 мол.% от мономера, концентрация мономера в толуоле составляла 0,25 *моль* на 100 *мл*; продолжительность полимеризации в случае метилметакрилата была равна 3 час., а в случае стирола — 4 час. Результаты этих опытов приведены в табл. 3 и 4.

Как видно из табл. 3 и 4, повышение температуры полимеризации приводит к увеличению выхода полимера как при полимеризации метилметакрилата, так и при полимеризации стирола. На удельную вязкость растворов полимеров изменение температуры полимеризации влияния, как правило, не оказывает.

Таблица 3

Полимеризация метилметакрилата в присутствии трибутилбора

Температура полимеризации в °C	Выход полимера, в %	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в толуоле при 20°
20	12,0	0,028
30	45,6	0,034
40	61,2	0,037
50	63,4	0,031
70	60,7	0,024
80	62,6	0,026

Таблица 4

Полимеризация стирола в присутствии трибутилбора

Температура полимеризации в °C	Выход полимера в%	Удельная вязкость 1%-ного раствора полимера в толуоле при 25°
20	14,3	0,063
30	14,7	0,093
50	27,7	0,068
60	29,7	0,050
70	27,8	0,044
80	43,2	0,072

Для выяснения влияния продолжительности полимеризации на выход и молекулярный вес полимера было проведено две серии опытов, в которых постоянными были температура реакции, концентрация катализатора (2 мол.% от мономера) и концентрация мономера в растворе (0,25 *моль* на 100 *мл* толуола); температура в случае полимеризации метилметакрилата была равна 50°, а в случае полимеризации стирола 60°. Полученные результаты приведены в табл. 5 и 6.

Таблица 5

Полимеризация метилметакрилата в присутствии трибутилбора

Продолжительность полимеризации в часах	Выход полимера в %	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в толуоле при 20°	Продолжительность полимеризации в часах	Выход полимера в %	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в толуоле при 20°
0,5	39,2	0,031	4,0	73,5	0,046
1,0	47,4	0,036	5,0	72,0	0,041
2,0	56,0	0,041	6,0	70,4	0,030
3,0	63,4	0,031	7,0	68,0	0,034

Из табл. 5 видно, что выход полиметилметакрилата в течение первых 3 час. возрастает, после чего становится практически постоянным; удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в толуоле мало изменяется в зависимости от продолжительности полимеризации. В случае полимеризации стирола выход полимера становится постоянным уже через 1 час и дальнейшее увеличение продолжительности полимеризации мало сказывается на выходе полимера. В то же время молекулярный вес полистирола (о котором можно судить по величине удельной вязкости раствора полимера в толуоле) возрастает по мере увеличения продол-

жительности реакции и только по истечении 4 час. становится постоянным.

Концентрация растворителя при проведении полимеризации в растворе не является безразличной и сказывается на величине молекулярного веса полимера, поскольку в большинстве случаев растворители являются переносчиками цепи. Для выяснения влияния концентрации растворителя на полимеризацию метилметакрилата и стирола в присутствии трибутилбора нами было проведено две серии опытов, результаты которых приведены в табл. 7 и 8. Условия проведения полимеризации метилметакрилата были следующие: концентрация трибутилбора 2 мол. % от метилметакрилата, температура 50°, продолжительность полимеризации 4 часа; полимеризацию стирола проводили при 60°, остальные условия были такие же, как при полимеризации метилметакрилата.

Таблица 6

Полимеризация стирола в присутствии трибутилбора

Продолжительность полимеризации в часах	Выход полимера в %	Удельная вязкость 1%-ного раствора полимера в толуоле при 25°
1,0	20,1	0,033
2,0	15,8	0,045
3,0	18,6	0,050
4,0	27,0	0,068
5,0	24,9	0,061

Из табл. 7 и 8 видно, что повышение концентрации мономера в растворе приводит к заметному увеличению выхода в случае полимеризации метилметакрилата и к повышению молекулярного веса полимера в обоих исследованных случаях.

Обращает на себя внимание тот факт, что полученные в разных условиях полимеры метилметакрилата и стирола обладают невысоким молекулярным весом, о чем свидетельствует низкая удельная вязкость растворов полученных полимеров. Мы полагаем, что низкий молекулярный вес полимеров является следствием наличия растворителя в системе, который является переносчиком цепи. Низкий молекулярный вес полимеров может быть также вызван дезактивацией катализатора в результате комплексообразования с участием мономера, что, по нашему мнению, может иметь место при полимеризации метилметакрилата, содержащего карбонильную группу, способную дать комплекс с трибутилбором. Подтверждением этого предположения является небольшое увеличение удельной вязкости раствора полиметилметакрилата при повышении концентрации мономера в растворе с 0,125 до 1,00 *моль* в 100 *мл* толуола и значительное повышение удельной вязкости раствора полистирола при повышении концентрации мономера с 0,125 до 0,50 *моль* в 100 *мл* толуола (см. табл. 7 и 8); последнее может быть объяснено тем, что ни стирол, ни полистирол не склонны к комплексообразованию с трибутилбором вследствие отсутствия в их молекуле атомов элементов, способных к такому комплексообразованию.

Таблица 7

Полимеризация метилметакрилата в присутствии трибутилбора

Концентрация мономера в толуоле, колич. молей на 100 *мл* толуола	Выход полимера в %	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в толуоле при 20°
0,125	42,4	0,048
0,250	74,5	0,046
0,50	61,6	0,060
1,00	70,4	0,065

Таблица 8

Полимеризация стирола в присутствии трибутилбора

Концентрация мономера в толуоле, колич. молей на 100 *мл* толуола	Выход полимера в %	Удельная вязкость 1%-ного раствора полимера в толуоле при 25°
0,125	20,7	0,069
0,250	27,7	0,068
0,50	23,2	0,163

ВЫВОДЫ

Изучена полимеризация метилметакрилата и стирола в толуоле в присутствии трибутилбора и определены основные закономерности этих процессов.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
10.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников и Л. С. Федорова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 236.
2. Г. С. Колесников и Н. В. Климентова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 652.
3. Г. С. Колесников и Т. А. Соболева, Хим. наука и пром-сть 2, 663 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959, № 4

Г. С. КОЛЕСНИКОВ, Л. С. ФЕДОРОВА, Б. Л. ЦЕТЛИН и Н. В. КЛИМЕНТОВА

КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

СООБЩЕНИЕ 9. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ХЛОРИСТОГО ВИНИЛИДЕНА С АКРИЛОНИТРИЛОМ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Сополимеризация хлористого винилидена с другими мономерами, в том числе с акрилонитрилом и метилметакрилатом, изучалась с целью получения сополимеров в которых сочетались бы положительные свойства гомополимеров обоих исходных мономеров. Хансон и Гоггин [1] нашли, что сополимеры хлористого винилидена, содержащие от 5 до 25% акрилонитрила, обладают большой прочностью, высокой ударной вязкостью и высокой температурой размягчения — сополимер, содержащий 5% акрилонитрила, размягчается при 190°. Сополимер, полученный блочной сополимеризацией и содержащий 25% акрилонитрила, плавится при 170° и обладает хорошими механическими свойствами; хорошими механическими свойствами обладает и сополимер из 70% хлористого винилидена и 30% акрилонитрила [2—4].

Наиболее высокой температурой размягчения и наилучшей растворимостью обладает сополимер хлористого винилидена и акрилонитрила, содержащий приблизительно эквимолекулярные доли остатков исходных мономеров [5]. Найдено, что сополимеры акрилонитрила и хлористого винилидена растворимы в горячем метилэтилкетоне и в горячей смеси метилэтилкетона и толуола [6]. Сополимеры этих мономеров дают стабильные латексы, если применять при сополимеризации некоторые смеси эмульгаторов [7]. Сополимеры хлористого винилидена и акрилонитрила предложено использовать для изготовления труб [8] и формования нитей [9, 10]. Сополимеризация хлористого винилидена с метилметакрилатом изучалась Майо с сотрудниками [11] и Нильсоном и Леонардом [12].

Было найдено, что относительные активности метилметакрилата и хлористого винилидена при полимеризации в блоке при 60° равны 2,53 ±0,01 и 0,23±0,03 соответственно. По патентным данным, сополимер, содержащий 42% метилметакрилата, растворим в диоксане; сополимеры метилметакрилата и хлористого винилидена обладают невысокой температурой размягчения и растворимы в органических растворителях [13—15]. Необходимо отметить, что упомянутые результаты, полученные разными исследователями, трудно сравнивать вследствие применения различных методов для определения одних и тех же характеристических величин.

В настоящей работе, являющейся продолжением ранее начатого нами изучения зависимости свойств сополимеров от их состава, мы сделали попытку выяснить влияние состава сополимеров хлористого винилидена с акрилонитрилом и метилметакрилатом на температуры их перехода в различные физические состояния, а также на растворимость в органических растворителях. Получение сополимеров и исследование их свойств осуществлялись теми же методами, что и при изучении сополимеров акрилонитрила с метилметакрилатом [16].

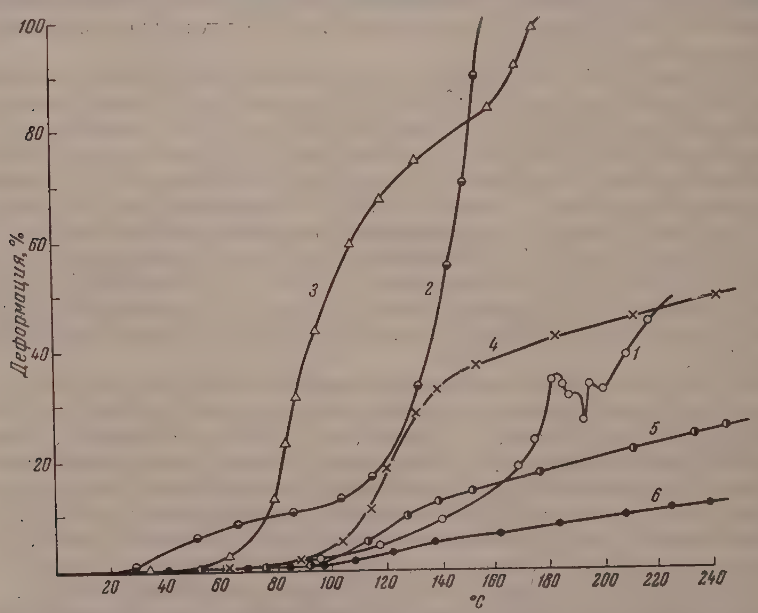
Таблица 1

Сополимеризация хлористого винилидена с акрилонитрилом

Содержание хлористого винилидена в исходной смеси мономеров в мол. %	Выход сополимера в %	Содержание		Характеристическая вязкость сополимера	Температура в °С	
		хлора в сополимере в %	хлористого винилидена в сополимере в мол. %		стеклования	текучести
0,0	71,5	0,0	0,0	1,28	155	>250
10,0	60,5	1,73 1,44	2,0	0,86	107	>250
20,0	56,9	7,02 6,76	5,4	1,30	111	>250
30,0	54,0	13,69 13,91	11,5	1,37	103	>250
50,0	35,0	15,48 15,69	12,9	0,82	101	>250
60,0	30,0	42,66 42,46	44,1	0,39	60	163
80,0	16,8	48,14 48,09	52,0	0,49	63	148
90,0	19,9	63,68 63,37	79,4	*	46	108
100,0	1,9	70,88 70,60	100,0	*	120	182

* Не растворим в диметилформамиде.

Результаты исследования состава и свойств сополимеров системы хлористый винилиден — акрилонитрил приведены в табл. 1. Условия получения сополимеров во всех случаях были одинаковыми, изменялось лишь



Фиг. 1. Термомеханические кривые сжатия образцов системы хлористый винилиден — акрилонитрил:

1 — поливинилиденхлорид; *2*—*5* — сополимеры, содержащие соответственно 79,4; 44,1; 18,3 и 5,5 мол. % хлористого винилидена; *6*-полиакрилонитрил

соотношение мономеров в исходной смеси. Значение температуры стеклования ($T_{ст}$) и температуры течения ($T_{т}$) сополимеров определяли из термомеханических кривых сжатия; некоторые из этих кривых приведены на

фиг. 1. Последние снимали, как и ранее, непрерывным методом при скорости повышения температуры 75° в час, диаметре цилиндрического пуансона 4 *мм* и нагрузке на образец 500 *г*. В качестве образцов использовали непосредственно эмульсионные порошки сополимеров. За точку $T_{ст}$ условно принимали температуру, при которой приращение деформации сжатия достигает величины 5%. За температуру $T_{т}$ принимали точку, лежащую несколько правее конца «площадки» на термомеханической кривой, отвечающей высокоэластическому состоянию полимера; в случае отсутствия на кривой четко выраженной площадки (горизонтальной или наклонной) за $T_{т}$ принимали точку, лежащую несколько правее (на 2—3°) точки перегиба на соответствующем участке кривой. Следует отметить, что точки перехода, относящиеся к обоим гомополимерам системы хлористый винилиден — акрилонитрил, являются условными. $T_{ст}$ полиакрилонитрила не имеет определенного смысла, так как его абсолютная деформация очень мала во всем исследованном температурном интервале и развивается постепенно.

Термомеханическая кривая поливинилиденхлорида отвечает обычной кристаллической форме этого полимера — постепенный ее подъем связан с постепенным разрушением кристаллических образований; при температуре плавления намечается вертикальный ход кривой, но одновременно начинается процесс интенсивного разложения полимера, приводящий к образованию вздутий и вызывающий появление трехмерной сетчатой структуры, которая препятствует дальнейшему деформированию образца.

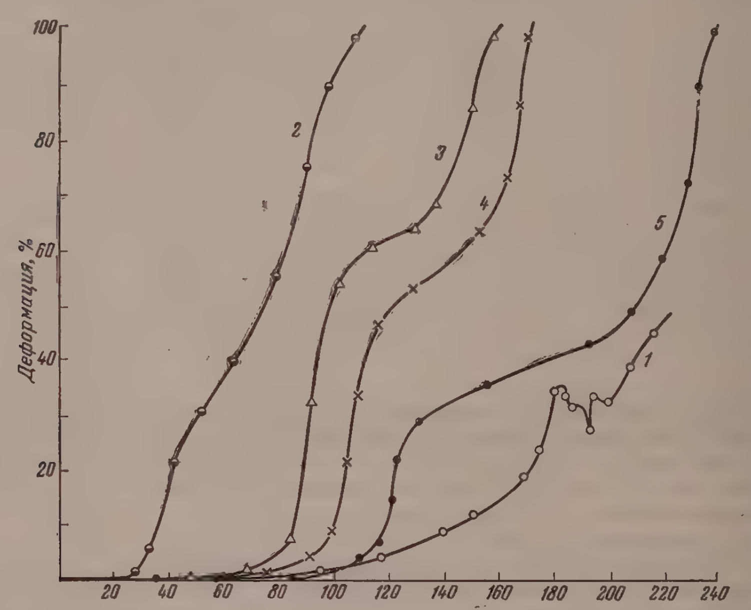
Рассмотрение табл. 1 показывает, что увеличение содержания в исходной смеси мономеров хлористого винилидена приводит к снижению выхода сополимера. Из всех полученных сополимеров только сополимер, содержащий 44,1 мол. % хлористого винилидена, растворим в ацетоне с образованием растворов концентрации более 10 вес. %. Этот сополимер обладает наименьшей вязкостью и низкой $T_{ст}$. Термомеханические кривые при переходе от гомополимера хлористого винилидена к сополимерам, содержащим уже сравнительно небольшие количества акрилонитрила, приобретают вид, характерный для обычных термомеханических кривых линейных аморфных полимеров; значения $T_{ст}$ и $T_{т}$ резко снижаются.

Таблица 2

Сополимеризация хлористого винилидена с метилметакрилатом

Содержание хлористого винилидена в исходной смеси мономеров в мол. %	Выход сополимера в %	Содержание		Характеристическая вязкость сополимера	Температура в °С	
		хлора в сополимере в %	хлористого винилидена в сополимере в мол. %		стеклования	текучести
0,0	82,4	0,00	0,0	1,60	112	205
10,0	84,6	1,39 1,31	1,9	1,38	103	157
20,0	81,9	5,75 5,53	7,9	1,02	97	158
30,0	76,6	9,15 9,28	13,0	1,16	88	146
50,0	56,9	14,15 13,96	19,7	1,10	94	152
60,0	52,2	18,51 18,74	25,8	0,82	82	134
70,0	46,0	23,06 22,84	31,9	0,90	81	133
80,0	54,6	44,11 44,14	61,2	0,57	40	90
90,0	46,3	49,76 49,69	68,1	0,25	31	80
100,0	1,9		100,0	—	120	182

Резкое снижение $T_{ст}$ при добавлении уже небольшого количества акрилонитрила связано с тем, что $T_{ст}$ аморфного поливинилиденхлорида лежит в области сравнительно низких температур (—17°). При последующем увеличении содержания акрилонитрила в сополимерах $T_{ст}$ и $T_{т}$ повышаются, и при содержании акрилонитрила порядка 80 мол. % термомеханические кривые приобретают вид, характерный для гомополимера акрилонитрила, т. е. $T_{т}$ смещается в область высоких температур, и течение практически не реализуется из-за термического разложения полимера.



Фиг. 2. Термомеханические кривые сжатия образцов системы хлористый винилиден — метилметакрилат:

1 — поливинилиденхлорид; 2—4 — сополимеры, содержащие 68,1; 31,9 и 19,7 мол. % хлористого винилидена; 5 — полиметилметакрилат

В табл. 2 приведены результаты исследования сополимеров системы хлористый винилиден — метилметакрилат; на фиг. 2 приведены термомеханические кривые для образцов этой системы. Условия получения сополимеров в этом случае также были постоянными, изменялось лишь соотношение мономеров в исходной смеси.

Все полученные сополимеры хорошо растворяются в дихлорэтане; в ацетоне хорошо растворяются сополимеры, содержащие до 20 мол. % хлористого винилидена. При дальнейшем повышении содержания хлористого винилидена сополимеры теряют способность растворяться в ацетоне. Так же как и в случае системы хлористый винилиден — акрилонитрил, сополимеры, содержащие большие количества хлористого винилидена, имеют низкие точки $T_{ст}$ и $T_{т}$. По мере увеличения содержания метилметакрилата обе точки перехода смещаются в сторону более высоких температур. Обращает на себя внимание тот факт, что в широком интервале составов сохраняется постоянной разность $T_{т} — T_{ст}$, постоянство этой величины нарушается лишь в случае гомополимера метилметакрилата. Многие из полученных сополимеров этой системы обладают относительно низкой величиной $T_{т}$ и сохраняют в то же время достаточно высокую $T_{ст}$, что позволяет высказать предположение о возможности переработки таких сополимеров в изделия методом литья.

ВЫВОДЫ

Получены сополимеры хлористого винилидена с акрилонитрилом и метилметакрилатом различного состава и исследованы их термомеханические свойства.

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 18.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. A. W. Hanson, W. C. Goggin, Амер. пат. 2238020, 1941; Chem. Abstrs. 35, 4519 (1941).
2. Англ. пат. 570711, 1945; Chem. Abstrs, 40, 5601 (1946).
3. E. C. Britton, W. J. LeFevre, Амер. пат. 2333635, 1944; Chem. Abstrs, 38, 2423 (1944).
4. Англ. пат. 651155, 1951; Chem. Abstrs. 45, 7819 (1951).
5. H. Hopff, C. Rautenstrauch, PB 11418; цитировано по C. E. Schildknecht, Vinyl and related polymers, N. Y., London, 1952.
6. P. M. Hauser, Амер. пат. 2474896, 2474897, 1949; Chem. Abstrs. 43, 7755 (1949).
7. J. J. Adams, Амер. пат. 2655496, 1953; Chem. Abstrs. 48, 1050 (1954).
8. J. H. Reilly, Амер. пат. 2664373, 1953; Chem. Abstrs. 48, 9747 (1954).
9. N. W. Abernethy, Амер. пат. 2681325, 1954; Chem. Abstrs. 48, 12417 (1954).
10. H. Nagao, Япон. пат. 5371, 1953; Chem. Abstrs, 48, 11806 (1954).
11. F. M. Lewis, F. R. Mayo, W. F. Hulse, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1701 (1945).
12. C. A. Nielson, F. Leonard, Industr. and Engnr. Chem. 43, 765 (1951).
13. R. M. Wiley, Амер. пат. 2160945, 1939; Chem. Abstrs. 33, 7442 (1939).
14. R. M. Wiley, Амер. пат. 2404817, 1946; Chem. Abstrs. 40, 5958 (1946).
15. R. M. Wiley. Амер. пат. 2407946, 1946; Chem. Abstrs. 41, 2609 (1947).
16. Г. С. Колесников, Л. С. Федорова, Н. В. Климентова и Б. Л. Цетлин, Изв. АН СССР, ОХН 1958, 886.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 4

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

К. Т. ПОРОШИН, В. А. ШИБНЕВ и Т. Д. КОЗАРЕНКО

СИНТЕЗ ПЕПТИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ L-ПРОЛИН И ГЛИЦИН

Пептиды, содержащие в молекуле L-пролин и глицин, представляют большой интерес как модели фрагментов коллагена. Высказаны положения об определенном чередовании в молекуле коллагена остатков L-пролина и глицина [1, 2] и установлены интересные превращения L-пролилглицинового дипептида и его ангидрида [3]. Ряд пептидов, содержащих один остаток L-пролина, был синтезирован ранее [4—8]. До настоящего времени крайне мало обследованы пептиды, содержащие наряду с остатками глицина два остатка L-пролина. Представлялось интересным изучить синтез и свойства L-пролилглицил-L-пролина, L-пролилглицил-L-пролилглицина и полимеров, содержащих эти звенья в цепи молекулы. Упомянутые пептиды могут быть синтезированы методом смешанных ангидридов [9], а их соответствующие полимеры — методом поликонденсации метиловых эфиров этих пептидов. Синтез эфира L-пролилглицил-L-пролилглицина осуществлен двумя путями: 1) постадийным присоединением метиловых эфиров аминокислот (глицина, L-пролина, глицина) к карбобензокси-L-пролину (схема, I) и 2) присоединением метилового эфира L-пролилглицина к карбобензокси-L-пролилглицину (стадия А, схема).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтезированные пептиды и их эфиры идентифицировались методом нисходящей хроматографии; бумага: ватман, «Ленинград», тип «М», поперечная. Среда бутанол — вода — уксусная кислота (4 : 1 : 5). Хроматограммы были проявлены толидином (табл. 1).

Таблица

Значения R_f для пептидов и их эфиров
(бумага: ватман, «Ленинград», тип «М», поперечная)

Наименование соединения	R_f	Наименование соединения	R_f
L-Пролилглицин	0,248	Метиловый эфир L-пролилглицина	0,432
L-Пролилглицил-L-пролин	0,343	Метиловый эфир L-пролилглицил-L-пролина	0,456
		Метиловый эфир L-пролилглицил L-пролилглицина	0,432

L-Пролилглицил-L-пролин. Аналогично ранее полученному этиловому эфиру карбобензокси-L-пролилглицину [8] нами получен его метиловый эфир с выходом 96,5%; n_D^{20} 1,5343; —OCH_3 9,74% (найдено %: C 59,52; H 6,33; N 8,58; вычислено для $C_{16}H_{20}N_2O_5$ в %: C 60,00; H 6,25; N 8,75), из которого омылением в среде диоксан — вода и очисткой через калиевую соль с выходом 77% получен карбобензокси-1-пролилглицин (найдено %: C 58,94; H 5,90; N 9,00; вычислено для $C_{15}H_{18}O_5N_2$ %: C 59,00; H 5,90; N 9,16). 3,4 *г* карбобензокси-L-пролилглицина растворяют в 30 *мл* сухого хлороформа и, прибавив 1,5 *мл* триэтиламина, охлаждают до —15°, затем быстро прибавляют 1,1 *мл* этилового эфира хлоругольной кислоты и при той же температуре перемешивают 1 час. К смеси приливают охлажденный до —15° раствор 1,41 *г* метилового эфира L-пролина [т. кип. 64° (10 *мм*)] в 10 *мл* сухого хлороформа. Реакционную массу выдерживают 0,5 час. при —15—10°, 20 мин. при —5°, 1,5 час. при комнатной температуре, после чего нагревают 5 мин. при 50°. Полученную смесь последовательно промывают водой (2 · 10 *мл*) 1 *N* · HCl (1 · 5 *мл*), 0,5 *N* · $NaHCO_3$ (2 · 5 *мл*) водой (1 · 5 *мл*), сушат безводным Na_2SO_4 и отгоняют растворитель.

Получают 4,37 *г* метилового эфира карбобензокси-L-пролилглицил-L-пролина в виде твердой камеди; выход 94%; $n_D^{22,5}$ 1,5290; $[\alpha]_D^{20}$ —88,2 (*с.* 0,7 в метаноле); $—OCH_3$ 7,61%; (найдено %: C 59,5; H 6,54; N 10,03; вычислено для $C_{21}H_{27}N_3O_6$ %: C 60,5; H 6,53; N 10,01). Используемый в синтезе метиловый эфир L-пролина выделен газообразным аммиаком с выходом 84% из его кристаллического хлоргидрата [10].

КБЗ-L-Про
↓ Гли — OCH_3
КБЗ-L-Про-Гли — OCH_3 $\xrightarrow{H_2/Pd}$ L-Про-Гли —OCH_3 (I)
↓
A КБЗ-L-Про-Гли + (I) ⟶ (II) ⟶ (III)
↓ L-Про — OCH_3
КБЗ-L-Про-Гли-L-Про — OCH_3 $\xrightarrow{H_2/Pd}$ L-Про-Гли-L-Про — OCH_3
↓
КБЗ-L-Про-Гли-L-Про $\xrightarrow{H_2/Pd}$ L-Про-Гли-L-Про
↓ Гли — OCH_3
КБЗ-L-Про-Гли-L-Про-Гли—OCH_3 (II) $\xrightarrow{H_2/Pd}$ L-Про-Гли-L-Про-Гли — OCH_3 (III)
↓
КБЗ= $C_6H_5CH_2OCO$—

Из метилового эфира карбобензокси-L-пролилглицил-L-прлоина омылением, аналогичным получению карбобензокси-L-пролилглицина, получают с выходом 70% карбобензокси-L-пролилглицил-L-пролин; $[\alpha]_D^{25}$ — 108 (*с* 0,5 в хлороформе); найдено %: C 59,00; H 6,26; N 10,20; вычислено для $C_{20}H_{25}N_3O_6$ %: C 59,5; H 6,27; N 10,40. Удаление карбобензоксигруппы производилось в нейтральной среде над Pd, предварительно активированным HCl, привело с количественным выходом к L-пролилглицил-L-пролину, имеющему вид аморфного легко истираемого белого порошка $[\alpha]_D^{21}$ —31,4° (*с* 1,0 в хлороформе); найдено %: C 53,50; H 7,09; N 15,51; вычислено для $C_{12}H_{19}N_3O_4$ %: C 53,60; H 7,10; N 15,60. Аналогично, из метилового эфира карбобензокси-L-пролилглицил-L-пролина с количественным выходом получен метиловый эфир L-пролилглицил-L-пролина; $[\alpha]_D^{22}$ — 91° (*с* 0,3 в хлороформе); найдено %: C 54,20; H 7,37; N 13,91; вычислено для $C_{13}H_{21}N_3O_4$ %: C 55,20; H 7,46; N 14,82. С целью получения полимера, содержащего звено— П—Г—П, метиловый эфир L-пролилглицил-L-пролина нагревают 15 час. при 110° и $3 \cdot 10^{-3}$ *мм*; при хроматографическом исследовании продукта поликонденсации наряду с неизмененным эфиром трипептида обнаружены вещества с R_f 0,572; 0,452; 0,43; 0,376; 0,338; 0,312; 274; 227; 194 и 129.

Метиловый эфир L-пролилглицил-L-пролилглицина. а) По методике, описанной для получения трипептида, из карбобензокси-L-пролилглицил-L-пролина и метилового эфира глицина с выходом 80% получен метиловый эфир карбобензокси-L-пролилглицил-L-пролилглицина в виде легко истираемого аморфного белого порошка $[\alpha]_D^{18}$ — 108,2° (*с* 0,9 в метаноле), $—OCH_3$ 6,43%; найдено %: C 57,40; H 6,40; N 11,22; вычислено для $C_{23}H_{30}N_4O_7$ %: C 58,30; H 6,34; N 11,4. Из метилового эфира карбобензокси-L-пролилглицил-L-пролилглицина получают с количественным выходом метиловый эфир L-пролилглицил-L-пролилглицина; $[\alpha]_D^{23}$ — 105° (*с* 0,3 в хлороформе); $—OCH_3$ 9,06%; найдено %: C 52,20; H 7,19; N 16,00; вычислено для $C_{15}H_{24}N_4O_5$ %: C 52,8; H 7,09; N 16,5.

б) Гидрированием над Pd метилового эфира карбобензокси-L-пролилглицина получают метиловый эфир L-пролилглицина; т. кип. 108—110° ($2,4 \cdot 10^{-5}$ *мм*); n_D^{21} 1,4949; найдено %: C 51,00; H 7,56; N 15,00; вычислено для $C_8H_{14}N_2O_3$ %: C 51,60; H 7,58; N 15,05, который вышеуказанным способом присоединяют к карбобензокси-L-пролилглицину и с выходом 89% получают метиловый эфир карбобензокси-L-пролилглицил-L-пролилглицин; последующим гидрированием получают сам эфир. Необходимо указать на высокий суммарный выход эфира тетрапептида, считая на L-пролин и отсутствие загрязнений в полученном продукте. Это делает второй путь синтеза эфира предпочтительным. Нагревание эфира тетрапептида в течение 15 час. при 135° ($1 \cdot 10^{-3}$ *мм*) не привело к поликонденсации (хроматографически обнаружено большое количество исходного продукта с R_f 0,350 и небольшая примесь вещества с R_f 0,535).

ВЫВОДЫ

1. Синтезирован L-пролилглицил-L-пролин, L-пролилглицил-L-пролилглицина метиловый эфир.

2. Метиловый эфир L-пролилглицил-L-пролина вступает в реакцию поликонденсации, образуя полимеры.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19. VII. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Bergmann, J. Biol. Chem. **110**, 471 (1935); W. Grassmann, K. Hahnung, A. Ridel, Z. phys. Chem. H. S. **306**, 123 (1956).
2. М. И. Миллионова и Н. С. Андреева, Биофизика **3**, 259 (1958).
3. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и В. А. Шибнев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 1129.
4. E. Abderhalden, H. Nieburg, Fermentforschung **13**, 591 (1933).
5. E. L. Smith, M. Bergmann, J. Biol. Chem. **153**, 627 (1944).
6. N. C. Davis, E. L. Smith, J. Biol. Chem. **200**, 373 (1953).
7. S. Simmonds, J. S. Fruton, J. Biol. Chem. **174**, 705 (1948).
8. H. N. Rydon, P. W. G. Smith, J. Chem. Soc. **1956**, 3642.
9. R. A. Boissonas, Helv. chim. acta **34**, 874 (1951).
10. L. Shumann, R. A. Boissonas, Helv. chim. acta **35**, 2237 (1952).

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Ф. П. СИДЕЛЬКОВСКАЯ и М. Г. ЗЕЛЕНСКАЯ

РЕАКЦИЯ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА С α-ПИРРОЛИДОНОМ

В предыдущей работе [1] сообщалось о присоединении α-пиролидона к окиси этилена; при этом происходило раскрытие окисного кольца с образованием N-(β-оксиэтил) α-пирролидона. Аналогичное исследование проведено на примере окиси стирола [2]. Раскрытие цикла протекало таким образом, что получался вторичный спирт. В настоящей работе изучена реакция α-пирролидона с окисью пропилена. В данном случае окисный цикл также раскрывается в сторону образования вторичного спирта

$$CH_3\overline{CHCH_2O} + \overline{NHCO(CH_2)_3} \rightarrow CH_3CH(OH)CH_2\overline{NCO(CH_2)_3}$$

Строение полученного N-(β-оксипропил) α-пирролидона доказано встречным синтезом из γ-бутиролактона и аминоизопропанола. Необходимый для реакции аминоизопропанол получен из аммиака и окиси пропилена [3]

$$NH_3 + CH_3\cdot\overline{CH\cdot CH_2O} \rightarrow CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2NH_2 \xrightarrow{\overline{(CH_2)_3COO}}$$

$$\rightarrow CH_3CH(OH)CH_2\overline{NCO(CH_2)_3}$$

При взаимодействии N-(β-оксипропил) α-пирролидона с хлористым тионилом гидроксильная группа была замещена хлором и получен N-(β-хлорпропил) α-пирролидон. При нагревании с водной щелочью этот хлорид гидролизуется (таблица), однако значительно медленнее, чем полученный ранее [4] N-(хлорметил) α-пирролидон, омыление которого осуществлялось количественно при комнатной температуре даже в отсутствие щелочи. Это служит дополнительным доказательством того, что в соединении (III) хлор находится в β-положении к атому азота. По легкости омыляемости синтезированные хлоралкилпирролидоны располагаются в следующий ряд:

$$\underset{(I)}{CH_2Cl\overline{NCO(CH_2)_3}} > \underset{(II)}{CH_2ClCH_2\overline{NCO(CH_2)_3}} > \underset{(III)}{CH_3CHClCH_2\overline{NCO(CH_2)_3}}$$

Эту закономерность можно объяснить тем, что в соединении (II) хлор стоит при первичном атоме углерода, а в соединении (III) — при вторичном.

При нагревании N-(β-хлорпропил)α-пирролидона с едким кали в бензольном растворе происходило отщепление HCl с образованием N-пропенилпирролидона

$$CH_3-CHCl-CH_2-\overline{NCO\,(CH_2)_3}+KOH\rightarrow CH_3-CH=CH-\overline{N-CO\,(CH_2)_3}+H_2O$$

Положение двойной связи установлено спектроскопически*. В УФ-спектре поглощения обнаружен интенсивный максимум поглощения при $\lambda=240$ ($\varepsilon=13\,070$). Такая высокая интенсивность, как обнаружено на примере виниллактамов [5], наблюдается в случае сопряжения двойной связи с свободной парой электронов атома азота. В спектре комбинационного рассеяния пропенилпирролидона найдена частота 1670 $см^{-1}$ (интенсивность ~190), что является характерным для связи C=C, находящейся внутри цепи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез изопропаноламина. Из 15 *г* окиси пропилена и 2 *л* концентрированного водного раствора аммиака по описанной методике [3] получили изопропаноламина 10,7 *г* с т. кип. 156—160°, после повторной перегонки т. кип. 156°; n_D^{20} 1,4470; d_4^{20} 0,9665; найдено *MR* 20,76; вычислено для C_3H_9ON *MR* 21,52. Литературные данные [3]: т. кип. 156—162° (761 *мм*); [6]: т. кип. 160—161°; d_4^{18} 0,973.

Реакция γ-бутиролактона с изопропаноламином. В колбу, соединенную с прямым холодильником и приемниками, поместили 4,3 *г* (0,05 *моль*) γ-бутиролактона, 5,2 *г* (0,07 *моль*) изопропаноламина (температура поднялась с 20 до 90°), а затем реакционную массу нагревали 10 час. при 200—230°. Полученный продукт перегоняли в вакууме, при этом выделяли N-(β-оксипропил)пирролидон с т. кип. 139—142° (4 *мм*); n_D^{19} 1,4890; 5,14 *г*; выход 70% и смолистый остаток 1 *г*. При повторной перегонке вещество обладало константами: т. кип. 130° (3 *мм*); 133° (3,5 *мм*); 124° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4896; d_4^{20} 1,1043; найдено *MR* 37,52; вычислено *MR* 37,80; найдено %: C 58,20; 58,29; H 9,35; 9,54; N 9,54; 9,56 (по Дюма). $C_7H_{13}O_2N$. Вычислено %: C 58,72; H 9,15; N 9,78.

Реакция пирролидона с окисью пропилена. 12 *г* (0,2 *моль*) свежеперегнанной окиси пропилена и 8,5 *г* (0,1 *моль*) пирролидона с добавлением капли сухого метанола нагревали в автоклаве 6 час. при 210°. После перегонки в вакууме получены: фр. I с т. кип. 75—100° (3,5 *мм*); n_D^{18} 1,4500; 5 *г*; фр. II с т. кип. 100—140° (3,5 *мм*); n_D^{18} 1,4850; 9,6 *г*; смола — 2 *г*. После повторной перегонки фракции II выделено 6,0 *г* N-(β-оксипропил) пирролидона с т. кип. 133—142° (3 *мм*); выход 42%. После осушки эфирного раствора поташом получен N-(β-оксипропил) пирролидон с т. кип. 130° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4890; d_4^{20} 1,0990; найдено *MR* 37,52; вычислено *MR* 37,80; *M* 144,1; 143,0 (криоскопически в бензоле); вычислено для $C_7H_{13}O_2N$ *M* 143,17.

Синтез N-(β-хлорпропил) α-пирролидона. К раствору 30,0 *г* (0,21 *моль*) N-(β-оксипропил) α-пирролидона, полученного в предыдущем опыте в 30 *мл* сухого бензола, прибавляли по каплям при перемешивании и охлаждении 26 *г* (0,21 *моль*) тионилхлорида, прибавление велось с такой скоростью, чтобы температура не превышала +15°. После стояния в течение ночи продукт был перегнан, при этом получено 31,3 *г* N-(β-хлорпропил) α-пирролидона; выход 94,5%, с т. кип. 94—96° (1,5 *мм*) и 6 *г* смолы.

Гидролиз N-(β-хлорпропил)α-пирролидона

№ опыта	Условия опыта	Навеска в *г*	Найдено содержание хлора в %	Степень гидролиза в %
1	20 *мл* H_2O	0,2120	0	0
	20°, 30 мин.	0,2239	0	0
2	20 *мл* 10% KOH	0,1953	18,71	76,3
	Кипячение 1 час.	0,1931	18,37	75,1
3	20 *мл* 10% KOH	0,2168	22,67	103,4
	Кипячение 3 час.	0,2174	22,55	103,0

После повторного фракционирования хлорид обладал: т. кип. 93—95° (1,5 *мм*);

---

* Спектроскопическое исследование выполнено Т. Н. Шкуриной, за что приносим глубокую благодарность.

n_D^{20} 1,4910, d_4^{20} 1,1405; найдено MR 41,09; вычислено MR 41,14; найдено %: Cl (по Кариусу) 22,22; 22,48; вычислено для $C_7H_{12}ONCl$ %: Cl 21,93.

Отщепление HCl от N-(β-хлорэтил)α-пирролидона. 19,2 *г* (0,12 *моль*) хлорида, 6,8 *г* (0,12 *моль*) едкого кали в 70 *мл* бензола кипятили 6 час. в колбе с насадкой Дина и Старка. Осадок хлористого калия отфильтровали, промыли эфиром, эфирные экстракты присоединили к основному фильтрату. После отгонки растворителей остаток перегнали в вакууме, получили: фр. I с т. кип. 81—85° (3,5 *мм*); n_D^{20} 1,5110; 1,30 *г* (87,8% от теорет.); остаток — 1,0 *г*. После дополнительной перегонки вещество обладало т. кип. 76—77° (2,5 *мм*); n_D^{20} 1,5090; d_4^{20} 1,0427; найдено MR 35,83; вычислено MR 35,81; найдено %: N 11,13; 11,38; $C_7H_{11}ON$. Вычислено % N 11,45. Указанное вещество является N-(пропенил) α-пирролидоном.

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция окиси пропилена с α-пирролидоном. Получен N-(β-оксипропил) α-пирролидон. Строение его доказано встречным синтезом из бутиролактона и аминоизопропанола.
2. При взаимодействии N-(β-оксипропил) α-пирролидона с хлористым тионилом образуется N-(β-хлорпропил)-α пирролидон, который кипячением с едким кали отщепляет HCl и переходит в N-пропенил-α-пирролидон.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
24.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и Ф. П. Сидельковская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1958**, 111.
2. W. Ziegenbein, W. Franke, Ber. **90**, № 10, 2291 (1957).
3. P. A. Levene, A. Walti, J. Biol. Chem. 71, 462 (1926—1927).
4. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1957**, 762.
5. П. П. Шорыгин, Т. Н. Шкурина, Ф. П. Сидельковская, М. Г. Зеленская и М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. (в печати).
6. L. Henry, Ber. **33**, 3170 (1900).

А. В. КАМЕРНИЦКИЙ и А. А. АХРЕМ

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА СТЕРЕОХИМИЮ РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ К КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЕ

В предыдущих сообщениях [1, 2] нами было показано, что при получении циангидринов 2-метилциклогексанона реакцией перециантрования [3] образуются цис-1-циано-2-метилциклогексанол (I) и транс-1-циано-2-метилциклогексанол (II) в соотношении приблизительно 4 : 1. Одновременно было установлено, что ацетиленовый синтез с 2-метилциклогексаноном (III) под давлением в присутствии едкого кали приводит к цис-1-этинил-2-метилциклогексанолу (IV) и транс-1-этинил-2-метилциклогексанолу (V) в соотношении 3 : 2, а при взаимодействии кетона (III) с метилмагниййодидом образуются цис- и транс-1,2-диметилциклогексанолы (VI) и (VII) в соотношении 1 : 3. Тогда же нами было высказано предположение, что найденные соотношения могут изменяться в зависимости от условий проведения реакции, в частности от среды. К тому времени имелись данные Биллимориа [4], который, проводя ацетиленовый синтез с кетоном (III) в жидком аммиаке, получил соотношение изомеров (IV) и (V), обратное нашему. Однако условия реакции в жидком аммиаке слишком резко отличаются от условий всех трех исследованных нами реакций, и полученные результаты могут объясняться, например, изменением механизма реакции. Для того чтобы иметь возможность сравнивать направленность циангидринного, ацетиленового и металлоорганического синтеза, следовало выяснить влияние среды в более близких условиях. В качестве примера нами был выбран циангидринный синтез, как допускающий наибольшую возможность вариации условий.

Наряду с уже описанным нами циангидринным синтезом при помощи реакции перецианирования [1—3] было исследовано также взаимодействие кетона (III) с цианистым калием и соляной кислотой в водном метаноле и с безводной синильной кислотой в присутствии поташа в абсолютном эфире. Таким образом, циангидринный синтез осу-

ществлялся как в ионогенных (метанол, ацетон, вода), так и в неионогенных (абсолютный эфир) средах.

Полученные смеси циангидринов (I) и (II) омылялись соляной и уксусной кислотами в идентичных условиях в смеси цис- и транс-α-оксикислот (VIII) и (IX) и последние метилировались при помощи диазометана. Соотношение цис- и транс-метиловых эфиров

Влияние условий реакции на пространственную направленность циангидринного синтеза с 2-метилциклогексаноном*

Реагент	Среда	Катализатор	Суммарный выход оксикислот в %	Состав смеси в %: неисправленный, цис-	неисправленный, транс-	исправленный, цис-	исправленный, транс-
$(CH_3)_2C(OH)CN$	CH_3COCH_3, CH_3OH	K_2CO_3	87	85,5	14,5	74,4	25,6
KCN	H_2O, CH_3OH, HCl	KCN	86	85,6	14,4	73,6	26,4
HCN	Эфир	K_2CO_3	85	81	19	68,8	31,2

* При определении пространственной направленности циангидринного синтеза этим методом нами введена поправка, учитывающая неполное омыление циангидринов [в основном транс-изомера (II)] — см. графу «исправленный».

α-оксикислот (X) и (XI) определялось рефрактометрическим методом путем измерения n_D^{20} смесей и чистых форм. Состав смесей рассчитывался по уравнениям: $n_D^{20}(\text{см})\cdot 100 = n_D^{20}(\text{ц})\cdot Ц + n_D^{20}(\text{т})\cdot Т$; Ц + Т = 100 (где Ц и Т — соответственно содержание в % цис- и транс-формы, а n_D^{20} (см), n_D (ц) и n_D^{20} (m) — показатели преломления смеси и чистых цис- и транс-форм. Полученные результаты представлены в таблице.

Таким образом, пространственная избирательность циангидринного синтеза весьма близка в первом и во втором случае (ионогенные условия) и несколько снижается в неионогенных условиях, приближаясь к направленности ацетиленового синтеза. Однако и в этом случае, в отличие от реакции Гриньяра, преобладает образование цис-изомера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циангидринный синтез. Реакция кетона (III) с ацетонциангидрином проводилась, как описано ранее [3]. К раствору 16 *г* цианистого калия в 40 *мл* воды при охлаждении (—5—2°) и перемешивании добавлен раствор 22,4 *г* кетона (III) в 50 *мл* метанола, а затем разбавленная соляная кислота до слабокислой реакции. Метанол упарен в вакууме, и остаток четыре раза экстрагирован эфиром. После сушки сульфатом натрия и перегонки в вакууме получено 25,9 *г* смеси циангидринов (I) и (II) с т. кип. 95—96° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4670. К охлажденному до —5° раствору 22,4 *г* кетона (III) в 100 *мл* абсолютного эфира добавлено при перемешивании 1,3 *г* мелкорастертого поташа, и в полученную суспензию пропускали синильную кислоту, образовавшуюся при разложении 32 *г* цианистого калия. Синильная кислота предварительно пропускалась через обогретую до 40° колонку высотой 40 *см*, содержащую хлористый кальций, и перегонялась непосредственно в реакционную колбу. По окончании перегонки синильной кислоты перемешивание продолжалось еще 30 мин. при —4°, а затем реакционная смесь

подкислялась концентрированной серной кислотой до кислой реакции. После упаривания, фильтрования и перегонки получено 26,2 *г* смеси циангидринов (I) и (II) с т. кип. 94—96° (4 *мм*); n_D^{24} 1, 4653.

Омыление смеси циангидринов (I) и (II). Раствор 14 *г* смеси циангидринов в 60 *мл* уксусной и 80 *мл* соляной кислот насыщали 1 час хлористым водородом, оставляли на 1,5 мес. при 20°, а затем кипятили 15 час. с обратным холодильником. Смесь упаривали досуха, нагревали 3 часа со 150 *мл* насыщенного раствора соды, экстрагировали эфиром и подкисляли разбавленной соляной кислотой. Полученная при этом смесь оксикислот (VIII) и (IX) выделялась путем 15-часовой перколяции эфиром. Таким путем получено из опыта с ацетонциангидрином 13,7 *г*, из опыта с цианистым калием 13,6 *г*, а из опыта с безводной синильной кислотой 13,4 *г* кристаллической смеси оксикислот (VIII) и (IX).

Метилирование смеси оксикислот (VIII) и (IX). К эфирному раствору 8 *г* смеси оксикислот добавляли эфирный раствор диазометана до прекращения исчезновения окраски. Смесь оставляли на 2 часа при 20°, сушили сульфатом магния и перегоняли. Выход метиловых эфиров (X) и (XI) составлял 7,5 *г* [т. кип. 82,5—86,5° (8 *мм*); n_D^{20} 1,46080] из опыта с ацетонциангидрином, 7,6 *г* [т. кип. 61—67° при (3 *мм*); n_D^{20} 1,46081] из опыта с цианистым калием и 7,5 *г* [т. кип. 63—69° (4,5 *мм*), n_D^{20} 1, 46041] из опыта с безводной синильной кислотой. Показатель преломления определялся на рефрактометре Пульфриха при 20 ±0,05°. Определены также показатели преломления для чистых форм метиловых эфиров, полученных ранее [2]. Найдено для метилового эфира цис-2-метилциклогексанолкарбоновой-1-кислоты n_D^{20} 1,46205 и для метилового эфира транс-2-метилциклогексанолкарбоновой-1 кислоты n_D^{20} 1,45342.

ВЫВОДЫ

1. Исследована зависимость стереохимии циангидринного синтеза от реакционной среды.
2. В неионогенной среде пространственная избирательность реакции несколько снижается.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
31.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, А. А. Ахрем и А. В. Камерницкий, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 631.
2. И. Н. Назаров, А. В. Камерницкий и А. А. Ахрем, Ж. общ. химии, 28, 1458 (1958).
3. И. Н. Назаров, А. А. Ахрем и А. В. Камерницкий, Ж. общ. химии, 25, 1345 (1955).
4. J. D. Billimoria, J. Chem. Soc. 1953, 2626.

В. В. КОРШАК, А. М. ПОЛЯКОВА и Е. С. ТАМБОВЦЕВА

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *p*-ТРИЭТИЛСТАННИЛ-α-МЕТИЛСТИРОЛА

Среди замещенных α-метилстиролов типа $p\text{-}R_3MC_6H_4C(CH_3) = CH_2$, где R — углеводородный радикал; М—элемент IV группы, кроме С, известны лишь *p*-триэтил-(метил) силил-α-метилстиролы [1] и *p*-триэтилстаннил-α-метилстирол [2]. Полимеризация *p*-триэтилсилил-α-метилстирола исследовалась нами ранее [3]: был получен стекловидный полимер и определены его свойства. О способности к гомополимеризации *p*-триэтилстаннил-α-метилстирола в литературе указаний нет.

В настоящей работе нами исследовалась способность к полимеризации по радикальному механизму под давлением 6000 *атм* *p*-триэтилстаннил-α-метилстирола, который был синтезирован нами по следующей схеме:

$$p\text{-}BrC_6H_4COCH_3 \xrightarrow[(C_2H_5)_2O]{CH_3MgJ} p\text{-}BrC_6H_4C\,(CH_3)_2OH \xrightarrow[Al_2O_3,\ 325^\circ]{-H_2O}$$

$$\rightarrow p\text{-}BrC_6H_4C\,(CH_3) = CH_2 \xrightarrow[\text{тетрагидрофуран}]{Mg,\ (C_2H_5)_3SnCl}$$

$$\rightarrow p\text{-}(C_2H_5)_3SnC_6H_4C\,(CH_3) = CH_2$$

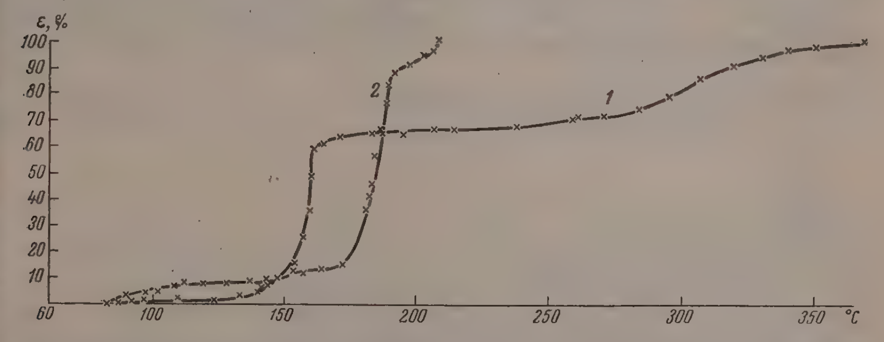
с выходом ~50%. Бахманом и др. [2] был осуществлен синтез этого мономера иным путем, с выходом ~14%. Исследование полимеризации *p*-триэтилстаннил-α-метилстиро-

Полимеризация *p*-триэтилстаннил-α-метилстирола под давлением 6000 *атм* в течение 6 час.

Условия полимеризации				Продукты полимеризации						
инициатор	количество в мол. %	температура в °C	выход в %	η уд/с ($c = 0,4$ г/100 мл)	элементарный состав					
					найдено в %			вычислено в %		
					C	H	Sn	C	H	Sn
Азодинитрил изомасляной кислоты	0,28	80	52,0	0,826	55,61 55,80	7,51 7,62	36,24 36,43	55,77	7,49	36,70
Перекись бензоила	0,41	80	11,5	0,220	56,20 56,18	7,60 7,63	36,18 36,27	55,77	7,49	36,70
Перекись третичного бутила	2,5	130	28,7	0,236	56,38 56,40	7,49 7,48	36,11 35,97	55,77	7,49	36,70

ла проводилось нами с применением различных инициаторов радикального типа: азодинитрила изомасляной кислоты (АДН), перекиси бензоила и перекиси третичного бутила. Полученные данные представлены в таблице.

Как видно из таблицы, наилучшие результаты получены в случае применения инициатора АДН. Для образца полимера, полученного в присутствии этого инициа-



Термомеханическая кривая для образца полимера *p*-триэтилстаннил-α-метилстирола (*1*); то же для α-метилстирола, полученного в тех же условиях (*2*); Ф = 4 *мм*; *p* = = 100 *г*

тора, определена термомеханическая кривая (фигура). Для сравнения приведена кривая для незамещенного α-метилстирола, приготовленного в тех же условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез мономера *p*-бром-α-метилстирола [4]. Раствор 99,5 *г* (0,5 *моль*) *p*-бромацетофенона в 350 *мл* этилового эфира приливался медленно, при перемешивании и охлаждении, к гриньярову реагенту, полученному из 14,6 *г* (0,6 *г*-атома) магния и 85, 2 *г* (0,6 *моль*) йодистого метила в 350 *мл* этилового эфира. Третичный алкоголь был выделен обычным способом и перегнан в вакууме — собрана фракция до 140,5° (10 *мм*). Дегидратация алкоголя осуществлялась в трубке с окисью алюминия при 325° и 95 *мм*. После многократной разгонки продукта дегидратации выделен *p*-бром-α-метилстирол с т. кип. 71,5—72,5° (2 *мм*) в количестве 69 *г* (70 % от теорет.); n_D^{20} 1,5830. Литературные данные [5]: n_D^{20} 1,5834

Найдено %: C 54,51; 54,66; H 4,50; 4,61; Br 40,12; 40,09
C_9H_9Br. Вычислено %: C 54,85; H 4,60; Br 40,55

***p*-Триэтилстаннил-α-метилстирол.** Раствор 9,85 *г* (0,05 *моль*) *p*-бром-α-метилстирола в 15 *мл*-тетрагидрофурана был прибавлен постепенно при перемешивании к 1,22 *г* (0,05 *г*-атома) магния (в виде тонкой стружки) в 15 *мл* тетрагидрофурана. Реакция

инициировалась добавлением нескольких капель йодистого метила. Для завершения реакции смесь нагревалась в течение 1 часа после прибавления *p*-бром-α-метилстирола, затем в нее постепенно приливалось 12 *г* (0,05 *моль*) триэтилхлоролова в 12 *мл* тетрагидрофурана. Триэтилхлоролово было получено по способу Кочешкова [6]. По окончании приливания $(C_2H_5)_3SnCl$ реакционная смесь нагревалась 4 часа до кипения, после чего гидролизовалась насыщенным раствором хлористого аммония при охлаждении. Продукт реакции, выделенный в виде желтоватого масла, разгонялся в вакууме. Собиралась фракция с т. кип. 129—132° (2 *мм*). Полученная фракция многократно вымораживалась при температуре сухого льда для удаления примеси кристаллического вещества, которое, согласно элементарному анализу и температуре плавления, оказалось *p*, *p*-диизопропенилдифенилом. После удаления примеси *p*-триэтилстаннил-α-метилстирол снова перегонялся и имел т. кип. 129—130° (2 *мм*); выход ~50% от теорет.; n_D^{25} 1,5448. Литературные данные (2): n_D^{25} 1,5441

Найдено %: C 56,29; 56,16; H 7,53; 7,44; Sn 36,61; 36,55
$C_{15}H_{24}Sn$. Вычислено %: C 55,77; H 7,49; Sn 36,70

Полимеризация мономера. Исследование полимеризации проводилось в стандартных условиях [7]. Продукты полимеризации чистого мономера — бесцветные порошки, растворимые в обычных органических растворителях: бензоле, ацетоне и др. Полимеризация мономера, содержащего незначительное количество *p*,*p'*-диизопропенилдифенила, приводит к образованию нерастворимого полимера. Полимеры выделялись переосаждением из бензола в метиловый спирт и сушились в вакууме при 50°. Вязкость измерялась в толуоле при 20°. Термомеханические свойства определялись, как и ранее [3]. Полученные результаты представлены в таблице и на фигуре.

ВЫВОДЫ

Исследовалась полимеризация *p*-триэтилстаннил-α-метилстирола под давлением 6000 *атм* в присутствии различных инициаторов. Выделены полимеры и определены их элементарный состав и свойства.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
4.VIII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров, Е. А. Чернышев и Н. Г. Толстикова, Докл. АН СССР 118, 957 (1958).
2. G. B. Bachman, C. L. Carlson, M. Robinson, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1964 (1951).
3. В. В. Коршак, А. М. Полякова, А. А. Сахарова, А. Д. Петров и Е. А. Чернышев, Докл. АН СССР 119, № 2, 282 (1958).
4. K. Ziegler, P. Tiemann, Ber. 55, 3406 (1922).
5. D. Seymour, K. B. Wolfstein, J. Amer. Chem. Soc. 70, 1177 (1948).
6. К. А. Кочешков, Ж. общ. химии 4, 1362 (1934).
7. А. Д. Петров, А. М. Полякова, В. В. Коршак и др., Докл. АН СССР 99, 785 (1954).

А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ

О ТЕПЛОТАХ ОБРАЗОВАНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Между теплотами образования интерметаллических соединений и электроотрицательностями металлов, входящих в их состав, существует простая закономерная зависимость, которая может также служить для классификации этих систем. Рассмотрим бинарные системы, составленные из металлов. Электроотрицательности для Me_1 и Me_2 соответственно обозначим X_1 и X_2, теплоту образования в больших калориях, относимую к грамм-молекуле и обычным стандартным условиям $Q = -\Delta H_{298}$. Возможны три соотношения:

$$X_1 = X_2;\ X_1 > X_2 \text{ и } X_1 < X_2$$

Для атомно-диспергированных друг в друге металлов (истинный раствор) возможны химические взаимодействия, отвечающие всем трем соотношениям. Прежде всего случай равенства X, отнюдь не означающий отсутствия химизма. Так же как в случае, например, образования молекул H_2 или азота и т. д., так и здесь реакция между атомами одинаковой характеристики имеет место и сопровождается выделением тепла. Это равенство означает лишь своеобразное «равноправие» компонентов сплава в смыс-

іе идентичности электрохимической или же термохимической характеристики всех ітомов, входящих в соединение. Очевидно, что в этом случае молярная теплота любого интерметаллического соединения, образованного между двумя данными металлами, отнесенная к одному атому такой системы, будет одинакова и постоянна (табл. 1).

Если $X_1 \neq X_2$, поведение системы в целом будет определяться электро- і термохимически более значимым металлом. Поскольку речь идет о теплотах обра- зования, мы будем именовать его термохи- мически доминирующим компонентом. При этом, как это уже и делалось многими авто- рами [1], мы будем относить теплоту образо- вания к одному грамм-атому. Такая тепло- та на грамм-атом доминирующего компонен- та оказывается также постоянной. В слу- чае $X_1 > X_2$ определителем термохимического поведения системы в целом будет более элек- троотрицательный компонент Me_1, и мы можем называть такую систему, в отличие от неполярной системы ($X_1 = X_2$) (табл.2), системой полярно-негативной. В случае $X_1 < X_2$ мы будем иметь систему полярно-по- зитивную (табл. 3). Из прилагаемого мате- риала, вычисленного по данным [2], видно, что термохимическое поведение каждой по- лярной системы действительно определяется доминирующим компонентом и практичес- ки совсем не зависит от второго компонента; точнее говоря, от его количества. Здесь при- ведены только типичные примеры, более подробный обзор всего имеющегося материа- ла, равно как и обсуждение нескольких исключений из общего правила, которые были нами обнаружены, будут даны в даль- нейшем.

Таблица 1

Железо — сурьма

(система неполярная; электроотрицательности железа и сурьмы одинаковы и равны 1,8)

Интерметаллическое соединение	FeSb	$FeSb_2$
$Q = -\Delta H_{298}$	2,4	3,6
Общее число атомов	2	3
Теплота образования на 1 *г-атом*	1,2	1,2

Интересно отметить, что термохимически доминирующий компонент почти во всех без исключения случаях обладает меньшей теплотой сублимации, чем второй компонент, т. е. обладает энергетически менее стабильной кристаллической решеткой.

Таблица 2

Свинец — литий

(полярно-позитивная система; электроотрицательности: лития 1,0, свинца 1,6; термохимически доминирующий компонент — литий)

Интерметаллическое соединение	LiPb	Li_3Pb	Li_4Pb	Li_5Pb_2	Li_7Pb_2	
$Q = -\Delta H_{298}$	14,6	33	42	57	76	
Теплота образования на 1 *г-атом* лития	14,6	11	10,5	11,4	10,8	Среднее 11,7±2

Таблица 3

Натрий — ртуть

(молярно-негативная система; электроотрицательности: ртути 1,8, натрия 0,9; термохимически доминирующий компонент — ртуть)

Интерметаллическое соединение	Na_3Hg	Na_3Hg_2	Na_5Hg_2	Na_7Hg_8	
$Q = -\Delta H_{298}$	11,2	22,5	22,4	80	
Теплота образования на 1 *г-атом* ртути	11,2	11,25	11,2	10	Среднее 10,9±0,9

ВЫВОДЫ

1. В интерметаллических соединениях, образованных атомами равной электроотрицательности, все атомы термохимически идентичны и теплота образования (молярная), отнесенная к 1 *г-атому*, постоянна; она не меняется при переходе от одного интерметаллического соединения к другому для данной бинарной системы. Это — системы неполярные.

2. При различии в электроотрицательностях компонентов сплава один из них является доминирующим в смысле термохимического влияния: теплота образования в целом определяется его количеством, влияние же второго, подчиненного компонента незначительно и практически не сказывается. Молярная теплота образования, отнесенная к 1 *г-атому* этого термохимически доминирующего компонента, является здесь постоянной величиной, сохраняющей свое постоянство для любого интерметаллида в данной бинарной системе. Это — системы полярные.

3. В тех случаях, когда термохимически доминирующим компонентом является более электроотрицательный компонент, их целесообразно именовать полярно-негативными, в тех же случаях, когда менее электроотрицательный компонент — полярно-позитивными системами. Таким образом, вышеописанная закономерность может служить основой для термохимической классификации сплавов металлов.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
6.VIII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Кубашевский и Э. Эванс, Термохимия в металлургии, ИЛ, М, 1954; С. А. Щукарев, Уч. записки ЛГУ, сер. хим. н. 79, 197 (1945).
2. F. Rossini, D. Wagman, W. Evans, S. Levine, J. Jaffe, Selected values of Chem. Thermod. Properties, Washington, 1952.

Л. И. АВРАМЕНКО и Р. В. КОЛЕСНИКОВА

О РЕАКЦИИ АТОМНОГО ВОДОРОДА С ЭТИЛЕНОМ

Взаимодействие атомов водорода с молекулой этилена многими авторами, в том числе и нами, неоднократно использовалось в качестве источника получения этильных радикалов. Обычно атомы водорода получаются или в высоковольтном разряде (метод разрядной трубки), или фотохимически (сенсибилизация ртутью).

Рассмотрение работ, проведенных методом разрядной трубки, с одной стороны, фотохимических, с другой стороны, показывает, что соотношения продуктов реакции взаимодействия атома H с этиленом очень сильно отличаются друг от друга в зависимости от применяемого метода. Так, например, в опытах [1—3], проведенных методом разрядной трубки, главным продуктом реакции атомов H с молекулой C_2H_4 был этан; в работах, использовавших фотохимическое получение атома водорода [4—6], главными продуктами являются этан и бутан, причем в большинстве случаев бутана получается в 3 и более раз больше. Такое различие в продуктах реакции обычно [7] объясняется тем, что в условиях метода разрядной трубки много атомов водорода и за первичным процессом образования этильного радикала

$$H + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5 \tag{1}$$

следует реакция

$$H + C_2H_5 \rightarrow C_2H_6, \tag{2}$$

приводящая к образованию этана. В условиях же фотохимического метода этильные радикалы, образующиеся по реакции (1), далее вступают в реакции соединения и диспропорционирования:

$$2C_2H_5 \nearrow C_4H_{10} \tag{3}$$

$$2C_2H_5 \searrow C_2H_4 + C_2H_6 \tag{4}$$

С целью получения соотношения констант k_4/k_3 были проведены различными авторами [8—14] исследования соотношения выходов этана к бутану. Оказалось, что отношение C_2H_6/C_4H_{10} в среднем равно 0,3. Это отношение сохраняется во всех фотохимических опытах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция $H + C_2H_4$ изучалась методом разрядной трубки на установке, описанной ранее [15]. В условиях наших опытов концентрация этилена, как правило, на порядок превышала концентрацию вытягиваемых атомов водорода, с тем чтобы все атомы

расходовались только на первичный акт $H + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5$. Следовательно, объемная квадратичная реакция $H + C_2H_5 \rightarrow C_2H_6$, которая, согласно Стейси [7], приводит к преимущественному образованию этана в условиях разрядной трубки, нами заранее исключается. При помощи сажевых зеркал было показано отсутствие атомов H уже на расстоянии 2 *см* от места смешения H с C_2H_4. Таким образом, в этих условиях образующиеся этильные радикалы должны были бы вести себя так же, как в случае фотохимических опытов. Нами были проделаны многочисленные масс-спектроскопические* анализы продуктов реакции атомов H с C_2H_4. Ни в одном случае нам не удалось в продуктах реакции обнаружить бутана больше, чем этана. В табл. 1 приведены два характерных результата анализа продуктов реакции в процентах для двух серий опытов, проведенных при разных скоростях струи.

Таблица 1

Скорость струи	Продукт				
	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_8	C_2H_3	C_4H_{10}
450	87	8,4	0,5	3	0,15
1000	85	11,8	0,01	3	0,09

Из табл. 1 видно: 1) бутана получается всегда много меньше, чем этана и пропана; 2) отношение этан:бутан растет с увеличением скорости струи. Далее, нами были проведены опыты, направленные на измерение объемной концентрации этильных радикалов, образующихся при реакции $H + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5$. Концентрация этильных радикалов измерялась по максимальному выходу кислородсодержащих продуктов при добавлении в зону реакции молекулярного кислорода. Кислород добавлялся в те места сосуда, где отсутствуют атомы водорода, т. е. на расстояние 2 *см* и более от места смешения H с C_2H_4. Измерения показали, что начальная концентрация этильных радикалов в объеме на два порядка меньше той концентрации, которая могла бы обеспечить наблюдаемые на опыте количества этана.

Измерения концентрации атомов водорода (без добавок этилена) показали, что начальная концентрация атомов H составляет величину на два порядка большую, чем концентрация этильных радикалов (при подаче этилена). Эти опытные факты наводят на мысль о существовании процесса образования этана, который осуществляется без участия этильных радикалов, находящихся в объеме. Таким, единственно возможным, процессом может быть процесс, идущий на поверхности реакционного сосуда. Для проверки этой мысли были проведены опыты в сосуде со стенками, покрытыми $ZnOCr_2O_3$. Результаты этих опытов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Продукт	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}
Концентрация в %	98,4	0,4	1	0,2

Как видно из табл. 2, отношение этан: :бутан резко изменилось и стало более близким к отношению, наблюдаемому в фотохимических опытах.

Таким образом: 1) малые выходы бутана по сравнению с выходами этана; 2) зависимость отношения этан:бутан от скорости струи и свойств стенок реакционного сосуда и 3) несоответствие между объемной концентрацией этильных радикалов и количеством образующегося этана в условиях, когда квадратичные реакции

$$H + C_2H_5 \begin{cases} \nearrow C_2H_6 \\ \searrow 2CH_3 \end{cases}$$

в объеме маловероятны, позволяют сделать вывод о том, что в условиях наших опытов (низкие давления, быстрая струя и чистые стенки сосуда) взаимодействие атомов водорода с этиленом происходит в основном не в объеме, а на поверхности. В условиях фотохимических опытов этан образуется в основном при реакции диспропорционирования этильных радикалов со скоростью, присущей объемному процессу. В условиях разрядной трубки этан образуется в основном на стенке со своей скоростью. На этом основании причину разных результатов между опытами фотохимическими и опытами в разрядных трубках можно объяснить разными механизмами и скоростями образования этана в условиях этих двух методов.

ВЫВОДЫ

1. В струевых условиях метода разрядной трубки главной реакцией атомов водорода с этиленом является реакция образования этана, идущая на поверхности.

2. Предлагается объяснение существующих в литературе противоречивых опытных фактов относительно реакции атомов водорода с этиленом, полученных методом разрядной трубки и фотохимическим методом.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
7.VIII.1958

* Масс-спектроскопические анализы были проведены В. Л. Тальрозе и его сотрудниками, за что авторы выражают им благодарность.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Wartenberg, G. Schultze, Z. phys. Chem. **B2**, 1 (1929).
2. A. Klemenc, F. Patat, Z. phys. Chem. **B3**, 289 (1929).
3. K. H. Geib, P. Harteck, Ber. **66** 1815 (1933).
4. A. R. Olson, C. H. Meyers, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 3131 (1927).
5. D. J. LeRoy, A. Kahn, J. Chem. Phys. **15**, 816 (1947).
6. W. J. Moore, H. S. Taylor, J. Chem. Phys. **8**, 504 (1940).
7. E. W. R. Steacie, Atomic and Free Radical Reactions, 1954.
8. K. J. Ivin, E. W. R. Steacie, Proc. Roy. Soc. **A208**, 25 (1951); J. Phys. Chem. **56**, 967 (1952).
9. F. E. Blacet, J. N. Pitts, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3382 (1952).
10. K. O. Kutschke, M. H. J. Wijnen, E. W. R. Steacie, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 714 (1952).
11. M. H. J. Wijnen, E. W. R. Steacie, Canad. J. Chem. **29**, 1092 (1951).
12. R. Auslos, E. W. R. Steacie, Bull. Soc. Chim. Belg. **63**, 87 (1954).
13. M. J. Smith, P. M. Beatty, J. A. Pinder, D. J. LeRoy, Canad. J. Chem. **33**, 821 (1955).
14. J. N. Bradley, H. W. Melville, J. C. Robb, Proc. Roy. Soc. **A236**, 318 (1956).
15. Л. И. Авраменко и Р. В. Колесникова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1955**, 386.

А. А. АХРЕМ и А. В. КАМЕРНИЦКИЙ

СТЕРЕОХИМИЯ РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПО КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЕ 3-МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНОНА

Исследуя стереохимию присоединения синильной кислоты, ацетилена и метилмагниййодида к 2-метилциклогексанону (I) [1—3], мы установили, что во всех случаях обнаруживается определенная, но не одинаковая для всех трех реакций пространственная избирательность. Так, присоединение к кетону (I) синильной кислоты в ионогенных условиях приводит приблизительно к 75—80% цис-1-циано-2-метилциклогексанола и 25—20% транс-соединения, в то время как при реакции метилмагниййодида с кетоном (I) образуется всего 25% цис-1,2-диметилциклогексанола, остальные 75% составляет транс-спирт. Ацетиленовый синтез располагается посредине, давая 60% цис-присоединения и 40% транс-присоединения. Как спектральными, так и химическими методами показано [4, 5], что в цис-соединениях преобладает 1*a*,2*e*-конформация вошедшего и имевшегося заместителей, наряду с 1*e*,2*a*-конформацией, а в транс-соединениях преобладает 1*e*, 2*e*-конформация, также наряду с 1*a*, 2*a*. Можно предположить, что соединения цис-ряда образуются путем вхождения заместителя в аксиальное (*a*) положение и соединения транс-ряда — путем вхождения заместителя в экваториальное (*e*) положение. С целью проверить, будут ли сохраняться найденные особенности пространственной направленности на других примерах, мы предприняли изучение стереохимии циангидринного синтеза и реакции Гриньяра, как предельных случаев, на примере 3-метилциклогексанона (II).

В ряду 1,3-дизамещенных циклогексанолов единственными соединениями с определенной конфигурацией являются цис- и транс-1,3-диметилциклогексанолы (III) и (IV), которым Кюрдоглу [6] была приписана цис-транс-конфигурация на основании правила Ауэрса-Скита и различий в скорости дегидратации (более легкое транс-элиминирование). Однако в свете современной трактовки правила Ауэрса—Скита [7] (более высокие значения показателя преломления и температуры кипения для преимущественной *ae*-конформации, чем для *ee*-конформации) и правила транс-элиминирования [8] (более легкое элиминирование для *aa*-конформации), приписанные Кюрдоглу конфигурации спиртов (III) цис-и(IV) транс-необходимо заменить на противоположные, подобно тому как это имело место при определении конфигурации 1-метилциклогексанолов-3 [9]. Противоположная транс-конфигурация 1,3-диметилциклогексанола (III) и цис-конфигурация для спирта (IV) была установлена нами химическим путем и подтверждена спектрально [10]. При взаимодействии циклогексенона (V) с ацетонциангидрином был получен 1,3-дицианоциклогексанол (VI), возможно в виде смеси двух изомеров. Омылением (VI) смесью уксусной и соляной кислот, насыщенной хлористым водородом, получена смесь кислых продуктов, из которой выделена циклогексанолдикарбоновая-1,3 кислота (VII). Тот факт, что оксидикислота (VII) не дала лактона [11] при нагревании ее со смесью уксусной и соляной кислот, позволяет приписать ей цис-конфигурацию (*ee* — расположение обеих карбоксильных групп). Оксидикислота (VII) рядом реакций [2,3] была превращена без обращения конфигурации в цис-1,3-диметилциклогексанол (IV), оказавшийся идентичным со спиртом, который Кюрдоглу ошибочно принял за транс-1,3-диметилциклогексанол [6]*.

---

* Кюрдоглу, будучи в 1958 г. в Москве, сообщил, что они в последнее время пришли к тем же результатам, что и мы.

Циангидринный синтез на основе 3-метилциклогексанона при помощи ацетонциангидрина [1] привел к жидкой смеси циангидринов 3-метилциклогексанона (VIII), омылением которой получена смесь транс- и цис-3-метилциклогексанолкарбоновых-1 кислот (IX) и (X), содержащая приблизительно 75% транс-оксикислоты (IX) и 25% цис-оксикислоты (X). Аналогичные результаты (76% транс- и 24% цис-кислоты) найдены при определении показателя преломления метиловых эфиров, полученных при метилировании смеси оксикислот и чистых форм и расчета состава по уравнениям $100 n_D$ (см)=Ц$\cdot n_D$(Ц) +Т n_D(Т); Ц+Т=100, где Ц и Т — содержание цис- и транс-форм в смеси в процентах, а n_D(см), n_D(Ц) и n_D(Т)— соответственно показатели преломления смеси и чистых форм. Нужно отметить, что в случае метиловых эфиров оксикислот правило Ауэрса — Скита сохраняет значение [10] в своей конформационной форме. Конфигурация оксикислот (IX) и (X) доказана путем сведения их к 1,3-диметилциклогексанолам (III) и (IV) без затрагивания асимметрических центров.

Реакция кетона (II) с метилмагниййодидом привела к смеси спиртов (III) и (IV), при разгонке которой на колонке эффективностью в 35 теоретических тарелок установлено, что смесь состоит на 40% из транс-спирта (III) и на 60% из цис-спирта (IV).

Таким образом, пространственная направленность циангидринного синтеза в случае 3-метилциклогексанона (II) (предпочтительное аксиальное вхождение заместителя) очень близка к таковой для случая 2-метилциклогексанона (I), а направленность реакции Гриньяра с кетоном (II) (предпочтительное экваториальное вхождение заместителя), хотя и ниже, чем с кетоном (I), но сохраняет ту же тенденцию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные данные сведены в схему и таблицу. Подробное описание эксперимента будет опубликовано позднее.

O | HO CN | HO R | HO R
CH_3 | CH_3 | CH_3 + | CH_2
(II) (VIII) (IX) (XI) (XIII) (III) (X) (XII) (XIV) (IV)

O | HO CN | HO COOH
CN | COOH
(V) (VI) (VII)

Реакция	Продукт реакции	Выход в %	Т. пл. в °С	Т. кип. в °С (p в *мм* рт. ст.)	$\frac{n_D}{(T)}$
(II)+$(CH_3)_2C(OH)CN$*	(VIII)	94	—	93 (3,5)	1,4620 (18)
(VIII)+HCl+CH_3COOH**	(IX)	(R=COOH) } 95	54,5—55	—	—
	(X)	(R=COOH)	104,5—105	—	—
(IX)+CH_2N_2***	(XI)	(R=$COOCH_3$) 94	—	80—80,5 (4)	1,4614 (20)
(X)+CH_2N_2***	(XII)	(R=$COOCH_3$) 80	—	72—72,5 (4)	1,4556 (20)
(XI)+$LiAlH_4$	(XIII)	(R=CH_2OH) 82	—	103,5—104 (4)	1,4790 (20)
(XII)+$LiAlH_4$	(XIV)	(R=CH_2OH) 89	72—73	—	—
(XIII)+TsCl+$LiAlH_4$	(III)	(R=CH_3) 68	25—27	78,5—79 (21)	1,4594 (20)
(II)+CH_3MgJ {	(III)	(R=CH_3) } 90	26—27	76,5 (19)	1,4594 (20)
	(IV)	(R=CH_3)	—	70 (19)	1,4530 (20)
(XIV)+TsCl+$LiAlH_4$	(IV)	(R=CH_3) 77	—	72—72,5 (21)	1,4527 (20)
(V)+$(CH_3)_2C(OH)CN$****	(VI)	—	—	—	—
(VI)+HCl+CH_3COOH*****	(VII)	37	133,5—134	—	—
(VII)+CH_2N_2,+$LiAlH_4$,+TsCl, ++$LiAlH_4$	(IV)	(R=CH_3) 16	—	72,5 (21)	1,4540 (20)

* Применялась реакция перецианирования [1].

** Состав смеси α-оксикислот (IX) и (X) определен путем раскристаллизации бариевых солей и оказался равным ~75% транс-(IX) и ~ 25% цис-(X).

*** При метилировании смеси α-оксикислот (IX) и (X) получена смесь метиловых эфиров (XI) и (XII) с n_D^{20} 1,4600.

**** Оксидинитрил (VI) в чистом виде не выделялся.

***** Выход оксидикислоты (VII) указан в расчете на кетон (V). Промежуточные продукты не выделялись, выход спирта (IV) указан в расчете на оксидикислоту (VII).

ВЫВОДЫ

1. Изучена стереохимия циангидринного и металлорганического синтезов на примере 3-метилциклогексанона.

2. Пространственная направленность этих реакций аналогична той, которая наблюдалась ранее в случае 2-метилциклогексанона.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
8. VIII. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, А. А. Ахрем и А. В. Камерницкий, Ж. общ. химии 25, 1345 (1955).
2. И. Н. Назаров, А. А. Ахрем и А. В. Камерницкий, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 631.
3. И. Н. Назаров, А. В. Камерницкий и А. А. Ахрем, Ж. общ. химии 28, 1458 (1958).
4. И. Н. Назаров и А. А. Ахрем, Докл. АН СССР 120, 1045 (1958).
5. М. И. Батуев, А. А. Ахрем, А. Д. Матвеева и И. Н. Назаров, Докл. АН СССР 117, 423 (1957); М. И. Батуев, А. А. Ахрем, А. Д. Матвеева, А. В. Камерницкий и И. Н. Назаров, Докл. АН СССР 120, 779 (1958).
6. G. Chiurdoglu, Bull. Soc. chim. Belg. 47, 241 (1938).
7. S. Siegel, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1317 (1953); G. A. Haggis., L. N. Owen, J. Chem. Soc. 1953, 389, 399, 404, 408.
8. D. H. R. Barton, R. Cookson, Quart. Rev. 10, 44 (1956).
9. N. L. Goering, C. Serres, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5908 (1952).
10. М. И. Батуев, А. А. Ахрем, А. В. Камерницкий и А. Д. Матвеева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 556.
11. В. Ф. Кучеров, Н. Я. Григорьева и И. Н. Назаров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959 (в печати).

А. А. АХРЕМ

ОКИСЛЕНИЕ 2-МЕТИЛ-1-(1′-АЦЕТОКСИЭТИЛИДЕН)-ЦИКЛОГЕКСАНА ЧЕТЫРЕХОКИСЬЮ ОСМИЯ И ПЕРУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Для установления конфигурации цис-2-метил-1-(1′,2′-диоксиэтил)циклогексанола (I), описанного нами ранее [1], мы решили осуществить его синтез путем окисления 2-метил-1-(1′-ацетоксиэтилиден)циклогексана (II) при помощи осмиевого ангидрида. Известно [2], что этот метод окисления приводит к получению α-гликолей с цис-расположением гидроксильных групп. Для получения ацетата (II) мы исходили из транс-2-метил-1-винилциклогексанола (III) [1], при действии на который трихлоруксусной кислоты происходит известная [3] аллильная изомеризация и при этом образуется ацетат (II), по-видимому, транс-конфигурации [4] или в виде смеси изомеров с преобладанием транс-изомера.

При «подходе» осмиевого ангидрида к ацетату (II) с менее затрудненной стороны двойной связи, т. е. из экваториальной области (см. конформационную схему), должен образоваться триол (IV) цис-трео-конфигурации *.

CH_3 OsO_4 CH_3 $\xrightarrow[H_2O-спирт]{Na_2SO_3}$ CH_3
(II) CH_2OAc O OsO_2 $AcOH_2C$ H OH $HOH_2C-C-OH$ (IV) H
а-трео

Подход осмиевой кислоты с более затрудненной стороны двойной связи транс-ацетата (II) или с менее затрудненной стороны его цис-изомера неминуемо должен был бы привести к получению триолов транс-конфигурации. При действии осмиевой кислоты на ацетат (II) в эфире с последующим кипячением продукта реакции с водно-спиртовым раствором сульфита натрия в качестве главного продукта реакции был получен триол с т. пл. 90—90,5°. Проба смешения его с известным триолом цис-ряда [1] с т. пл. 90—

* Здесь цис-транс-конфигурация определяется по расположению углеродных заместителей, эритро-трео-конфигурация — по расположению гидроксилов.

90,5° расплавилась при той же температуре, что указывает на то, что последний имеет возможно цис-трео-конфигурацию.

Следует заметить, что при обработке продукта реакции водно-спиртовым раствором сульфита натрия имеет место наблюдавшийся ранее гидролиз ацетокси-группы. В этом же опыте наряду с известным цис-триолом (IV) выделено в небольшом количестве вещество (V) с т. пл. 93—94°, по анализу отвечающее триолу, но дающее депрессию температуры плавления со всеми полученными нами ранее цис- и транс-триолами [1].

По-видимому, соединение (V) является или одной из полиморфных форм триола (IV), или представляет собой молекулярное соединение двух эпимерных триолов, так как пока еще не были известны случаи образования в кристаллической форме устойчивых поворотных изомеров [5,6]. Соединение (IV) было получено нами ранее [1] также путем восстановления цис-диоксикарбоновой кислоты (VI) с т. пл. 128,5—129° алюмогидридом лития. Так как подобное восстановление карбалкоксильной группы происходит обычно с сохранением конфигурации, то диоксикислота (VI) должна поэтому иметь цис-трео-конфигурацию.

CH_3 OH CH–CO_2H OH —CH_2N_2→ CH_3 OH CH–CO_2CH_3 OH —$LiAlH_4$→ CH_3 OH CH–CH_2OH OH

(VI) т.пл. 128,5–129° (IV) т.пл. 90–90,5°

Эпимерные им по вторичному гидроксилу цис-диоксикислота (VII) с т. пл. 149—150° [1] и цис-триол (VIII) с т.пл. 88—88,5° имеют цис-эритро-конфигурацию

CH_3 CH–CO_2H OH OH —CH_2N_2→ CH_3 CH–CO_2CH_3 OH OH —$LiAlH_4$→ CH_3 CH–CH_3 OH OH

(VII) т.пл. 149-150° (VIII) т.пл. 88–88,5°

Окончательное выяснение этого вопроса возможно только спектроскопическим путем, что явится предметом специального сообщения. При окислении ацетата (II) перуксусной кислотой в хлороформе с хорошим выходом образуется нормальный продукт окисления — жидкий ацетат глицидного спирта (IX), представляющий, возможно, смесь изомеров.

CH_3 H =C CH_2OAc —CH_3CO_3H→ CH_3 O CH–CH_2OAc, CH_3 $COCH_2OAc$ OH

(II) (IX) (X)

Прямое превращение ацетата (II) в цис-2-метил-1-(ω-ацетоксиацетил)циклогексанол (X) путем окислительного гидроксилирования при помощи фенилйодозоацетата в присутствии четырехокиси осмия [7] осуществить нам не удалось. Из опыта возвратился исходный ацетат (II) в неизмененном виде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Транс-2-метил-1-(1′ ацетоксиэтилиден)циклогексан (II). 38 *г* транс-2-метил-1-винилциклогексанола [1] т. кип. 60—62° (8 *мм*); n_D^{18} 1,4746 [1] в 210 *г* уксусного ангидрида изомеризовали 70 *г* трихлоруксусной кислоты, как описано ранее [3, 8]. При этом получено 23 *г* вещества с т. кип. 92—113° (8 *мм*); n_D^{17} 1, 4790. Продукт в количестве 35 *г*, полученный из двух опытов, был разогнан на колонке эффективностью в 37 теоретических тарелок со стеклянной насадкой. При этом выделено 12 *г* транс-2-метил-1-(1′-

ацетоксиэтилиден)циклогексана в виде почти бесцветной жидкости, обладающей приятным запахом с т. кип. 99—100° (8 *мм*); n_D^{20} 1, 4753

Найдено %: C 72,52; 72,46; H 9,98; 9,90
$C_{11}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 72,53; H 9,89

Цис-2-метил-трео-1-(1′,2′-диоксиэтил)циклогексанол (IV). К раствору 2 *г* осмиевого ангидрида в 20 *мл* эфира добавили 1,4 *г* ацетата (II) с т. кип. 99—100° (8 *мм*) в эфире. Раствор темного цвета оставлен на двое суток при 20°. Затем реакционную массу упарили в вакууме досуха и полученный остаток — кристаллы черного цвета (3, 4 *г*)— кипятили в течение 1½ час. с раствором 15 *г* сульфита натрия в 50 *мл* воды и 35*мл* спирта. Раствор фильтровали, осадок промывали спиртом, фильтраты объединили и упарили в вакууме досуха. Остаток экстрагировали эфиром и сушили сульфатом натрия. После отгонки эфира получено 0,89 *г* бесцветного густого сиропа, постепенно затвердевшего. Перекристаллизацией из эфира выделено 0,4 *г* кристаллов с т. пл. 87—88°. После повторной кристаллизации получен цис-2-метил-трео-1-(1′,2′-диоксиэтил) циклогексанол (IV) в виде длинных серебристо-белых игл с т. пл. 90—90,5 °, не давшего депрессии температуры плавления с известным образцом [1]

Найдено %: C 62,07; 62,22; H 10,21; 10,21
$C_9H_{18}O_3$. Вычислено %: C 62,07; H 10,35

Из маточника выделено 0,05 *г* триола (V) в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 93—94°

Найдено %: C 62,14; 61,98; H 10,30; 10,32
$C_9H_{18}O_3$. Вычислено %: C 62,07; H 10,35

Триол (V) дает депрессию температуры плавления со всеми полученными нами ранее [1] триолами этого ряда. Проба смешения с триолом (IV) расплавилась при 80—90°.

Окись 2-метил-1-(1′-ацетоксиэтилиден)циклогексана(IX). К 3,7 *г* ацетата (II) с т.кип. 99—100° (8 *мм*) в 25 *мл* хлороформа добавили 4 *мл* 57%-ной перуксусной кислоты, и раствор оставили на трое суток при 20°. После обычной обработки (см. ссылку [1]) и разгонки в вакууме получено ~3 *г* окиси 2-метил-(1′-ацетоксиэтилиден)циклогексана (IX) в виде бесцветной жидкости т. кип. 134—135° (16 *мм*); n_D^{20} 1,4625; d_4^{20} 1,0453; найдено *MR* 52,12; вычислено *MR* 52,19

Найдено %: C 66,70; 66,72; H 9,25; 9,24
$C_{11}H_{18}O_3$. Вычислено %: C 66,67; H 9,10

ВЫВОДЫ

Изучена стереохимия окисления транс-2-метил-1-(1′-ацетоксиэтилиден)циклогексана (II) осмиевым ангидридом и установлена конфигурация образующегося при этом триола (IV) и родственных ему соединений.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
8. VIII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и А. А. Ахрем, Ж. общ. химии 28, 1791 (1958).
2. R. Criegee, Liebigs Ann. Chem. 522, 75 (1936).
3. K. Dimroth, Ber. 71, 1333 (1938).
4. A. Serini и др., Ber. 72, 391 (1939); Л. Физер, М. Физер, Химия природных соединений фенантренового ряда, Госхимиздат, М., 1953, стр. 401.
5. С. Мидзусима, Строение молекул и внутреннее вращение, ИЛ, М., 1957.
6. D. Barton, R. Cooxon, Quarterly Rev. 10, 44 (1956).
7. I. Hogg и др., J. Amer. Chem. Soc. 78, 6213 (1956).
8. I. Billimoria, J. Chem. Soc. 1953, 2626.

Е. М. ЧЕРКАСОВА *

СИНТЕЗ 1-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-3,3-ДИМЕТИЛ-3-ДИМЕТИЛАМИНОПРОПАН-1-ОЛА

В процессе систематического изучения взаимосвязи строения и общей активности в ряду сложных эфиров жирноароматических аминоспиртов нам необходимо было получить такие аминопропанолы, у которых третичный C-атом был бы непосредственно связан с диметиламинным остатком (I) ($R = CH_3$, C_2H_5)

$$C_6H_5-C(OH)(R)-CH_2-C(CH_3)_2-N(CH_3)_2 \quad (I)$$

Эта задача оказалась не лишенной экспериментальных трудностей. Первоначально намеченный путь синтеза, изображенный схемой:

$$C_6H_5C(=O)-CH=C(CH_3)-CH_3 \xrightarrow{HN(CH_3)_2} C_6H_5-C(=O)-CH_2-C(CH_3)(CH_3)-N(CH_3)(CH_3) \xrightarrow{RMgX} (I)$$

$$R = CH_3,\ C_2H_5$$

не привел к положительным результатам, так как диметиламин не присоединялся к β,β-диметилвинилфенилкетону. Все же удалось синтезировать один неописанный аминоспирт 1-метил-1-фенил-3,3-диметил-3-диметиламинопропан-1-ол (I), $R = CH_3$, исходя из окиси мезитила по схеме:

$$(CH_3)_2C=CH-C(=O)-CH_3 \xrightarrow{HN(CH_3)_2} CH_3-C(=O)-CH_2-C(CH_3)(CH_3)-N(CH_3)(CH_3)\ (II) \xrightarrow{C_6H_5MgBr} (I),$$

$$R = CH_3.$$

Кетоамин (II) вследствие легкости его распада не был выделен в чистом виде [1]. Мы получили его хлоргидрат, который не удалось очистить многократной перекристаллизацией; он сразу подвергался действию фенилмагний бромида.

Все попытки проэтерифицировать (I) ($R = CH_3$) не привели к получению ацильных производных. Были проведены многочисленные опыты взаимодействия (I) с хлорангидридами жирных, жирно-ароматических и ароматических кислот в различных условиях (варьировались растворители, температура, катализаторы и т. д.). Применение кетена также не привело к ожидаемому ацетату. В большинстве опытов возвращался исходный аминоспирт и, реже, продукт его дегидратации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диметилдиацетонамин (II). Смесь 20 *г* окиси мезитила (т. кип. 34—36° при 15 *мм*) и 23 *г* жидкого диметиламина выдерживалась двое суток в запаянной ампуле, а затем нагревалась при 50° в течение часа. Далее отгоняли избыток диметиламина в слабом вакууме на холоду (30 мин.) и при температуре не выше 40° (10 мин.). Остаток растворялся в 17 *мл* хлороформа и насыщался сухим хлористым водородом до кислой реакции на конго. Выделенный осадок тщательно промывался сухим эфиром и многократно перекристаллизовывался из смеси ацетон + спирт. Получено 13,7 *г* технического хлоргидрата диметилдиацетонамина с т. пл. 65—70°, расплывающегося на воздухе

Найдено %: Cl 25,20; 25,25
$C_8H_{18}ONCl$. Вычислено %: Cl 19,80

---

* Настоящая работа была начата при жизни И. Н. Назарова как небольшая часть предложенного им систематического исследования.

1-Метил-1-фенил-3,3-диметил-3-диметиламинопропан-1-ол (I), ($R = CH_3$). К раствору магнийбромфенила, приготовленному по обычной методике из 6,1 *г* магния, 39,6 *г* бромбензола и 80 *мл* абсолютного эфира при охлаждении до —15° и энергичном перемешивании, постепенно добавляли 13 *г* хлоргидрата диметилдиацетонамина. На следующий день смесь нагревалась при 37° в течение 3 час. и после охлаждения была обработана соляной кислотой (1 : 1). Нейтральные продукты отделялись, водный слой насыщался содой, выделившееся основание экстрагировалось эфиром (750 *мл*), эфирный экстракт высушен, эфир отогнан, а остаток разогнан. Получено 5,6 *г* 1-метил-1-фенил-3,3-диметил-3-диметиламинопропан-1-ола с т. кип. 103—106° (3 *мм*)

Найдено %:	C 75,63; 75,85;	H 10,48; 10,70;	N 6,42; 6,66;	$H_{акт}$ 1,01
$C_{14}H_{23}ON$. Вычислено %:	C 75,87;	H 10,4;	N 6,35;	$H_{акт}$ 1

Хлоргидрат плавился при 196—197° (из ацетона+спирт)

Найдено %:	C 65,03; 64,85;	H 9,38; 9,30;	N 5,49; 5,63
$C_{14}H_{24}ONCl$. Вычислено %:	C 65,20;	H 9,31;	N 5,43

ВЫВОДЫ

Получен новый третичный аминоспирт 1-метил-1-фенил-3,3-диметил-3-диметиламинопропан-1-ол, который совершенно не вступал в реакции этерификации.

Институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22.VIII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Hochsttetter, M. Kohn, Monatsh. 24, 773 (1903).

М. Е. ВОЛЬПИН, К. И. ЖДАНОВА, Д. Н. КУРСАНОВ, В. Н. СЕТКИНА и А. И. ШАТЕНШТЕЙН

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СОЛЕЙ ТРОПИЛИЯ С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Важным свойством ароматических соединений является их способность взаимодействовать с электрофильными агентами. Такие реакции, как нитрование, сульфирование, алкилирование, ацилирование, характерны как для бензола и его производных, так и для ароматической системы ферраценa и большинства ароматических гетероциклов. Однако для иона тропилия — семичленной ароматической системы до настоящего времени не известна ни одна из указанных выше реакций [1]. Для выяснения реакционной способности иона тропилия по отношению к электрофильным агентам мы изучили его дейтерообмен в кислых средах.

Легкость дейтерообмена при электрофильной атаке дейтерокислотой может служить хорошим критерием для суждения об относительной реакционной способности ароматических соединений в электрофильных реакциях. Так, пиррол на холоду обменивает все свои атомы H на D в водных растворах минеральных кислот (при pH $\geqslant$ 1) с весьма большой скоростью [2]. Бензол вступает в дейтерообмен при действии концентрированной D_2SO_4 [3].

Нами был изучен дейтерообмен соли тропилия в безводной D_2SO_4. Оказалось, что даже за 168 час. при комнатной температуре ион тропилия практически не вступает в реакцию дейтерообмена. Затем был изучен дейтерообмен иона тропилия в значительно более жестких условиях — в среде жидкого DBr в присутствии $AlBr_3$. В этих условиях бензол вступает в реакцию дейтерообмена со столь большой скоростью, что изотопное равновесие наступает практически мгновенно [4]. Даже в предельных углеводородах происходит сравнительно быстрый обмен H на D; так почти полный обмен в циклогексане достигается за 48 час. при комнатной температуре [4]. Однако результаты опытов показали, что даже в таких жестких условиях при избытке $AlBr_3$ бромистый тропилий практически не вступает в реакцию дейтерообмена (обмен не свыше 0,9% за 94 час.).

Полученные результаты ясно указывают на чрезвычайную затрудненность электрофильной атаки в солях тропилия. В этом отношении тропилий оказывается значительно более инертным, чем бензол и даже предельные углеводороды. Причина столь трудного протекания реакций электрофильного замещения в ионе тропилия кроется, очевидно, в том, что все углеродные атомы тропилиевого цикла несут на себе положительный заряд и система является электронодефицитной. Это согласуется с общей концеп-

цией о влиянии заряда на дейтерообмен [5]. Можно ожидать, что и другие электрофильные реакции будут для иона тропилия столь же мало характерны и столь же затруднены, как и дейтерообмен.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дейтерообмен в D_2SO_4. 0,66 *г* (3,9 *ммоль*) бромистого тропилия растворяли при охлаждении в 4,44 *г* (44,4 *ммоль*) безводной D_2SO_4 и оставляли на 168 час. при комнатной температуре. Затем раствор охлаждали, разбавляли окисью дейтерия и прибавляли раствор платинохлористоводородной кислоты в окиси дейтерия. Выпавший хлорплатинат тропилия промывали спиртом, эфиром и высушивали в вакууме. Избыточная плотность воды от сожжения хлорплатината тропилия составляла 161 γ/*мл* (рассчитано для полного обмена 62 240 γ/*мл*), что и соответствовало лишь 0,3%-ному обмену водорода на дейтерий.

Дейтерообмен в DBr + $AlBr_3$. Навеску 0,4—0,5 *г* бромистого тропилия, $\sim$20 *мл* (100-кратный молярный избыток) безводной жидкой DBr (100%-ной по дейтерию) и $\sim$ 1 *г* безводного $AlBr_3$ (1,3—1,6-кратный молярный избыток) запаивали в стеклянную ампулу. Опыт проводили по методике, описанной Калиначенко, Варшавским и Шатенштейном [6]. После смешения реагентов образовывалось два слоя. При периодическом встряхивании ампулу выдерживали 94 часа при комнатной температуре. После вскрытия ампулы и испарения DBr остаток растворяли в 50%-ном спирте, раствор фильтровали и прибавлением спиртового раствора платинохлористоводородной кислоты осаждали хлорплатинат тропилия. Вода от сожжения хлорплатината тропилия была загрязнена летучими примесями и ее очищали двукратной перегонкой над BaO и Ag_2O. Избыточная утяжеленность воды от сожжения колебалась в различных опытах от 0,03 до 0,9%, от полного обмена.

ВЫВОДЫ

1. Изучен дейтерообмен в бромистом тропилии при действии безводной D_2SO_4 и безводного жидкого DBr в присутствии $AlBr_3$.
2. Ион тропилия подвергается электрофильному замещению значительно труднее, чем бензол и предельные углеводороды.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР и
Физико-химический институт
им. Карпова

Поступило
7.IX.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. W. E. Doering, H. Krauch, Angew. Chemie 68, 661 (1956); Д. Н. Курсанов, М. Е. Вольпин и З. Н. Парнес, Хим. наука и пром-сть 3, № 2, 159 (1958).
2. M. Koizumi, T. Titani, Bull. chem. Soc. Japan 12, 107 (1937); 13, 85 (1938).
3. C. K. Ingold, C. G. Raisin, C. L. Wilson, J. Chem. Soc. 1936, 915, 1637.
4. А. И. Шатенштейн, К. И. Жданова, Л. Н. Виноградов и В. Р. Калиначенко, Докл. АН СССР 102, 779 (1955).
5. А. И. Шатенштейн, Укр. хим. ж. 22, 3 (1956).
6. В. Р. Калиначенко, Я. М. Варшавский и А. И. Шатенштейн, Ж. физ. химии 30, 1140 (1956).

В. М. КАЗАКОВА и Я. К. СЫРКИН

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС МЕТАЛЛКЕТИЛОВ

В 1911 г. Шленк исследовал реакцию металлического натрия с кетонами ароматического ряда и высказал предположение, что продукты реакции — окрашенные натриевые производные — являются соединениями с трехвалентным углеродом, т. е. свободными радикалами — металлкетилами общей формулы

$$\begin{matrix} Ar_1 \diagdown & \\ & \dot{C} - O - Na. \\ Ar_2 \diagup & \end{matrix}$$

Предположение Шленка было подтверждено рядом химических реакций кетилов [1], затем измерениями магнитной восприимчивости [2, 3], а недавно исследованием спектров парамагнитного электронного резонанса [4, 5] бензофенонкалий — кетила. Назаров [6] показал, что при действии металлического калия на некоторые кетоны жир-

ного ряда также образуются окрашенные продукты присоединения, которые по своим свойствам очень похожи на ароматические кетилы.

Мы исследовали спектры электронного парамагнитного резонанса шести кетилов, в том числе гексаметилацетоннатрийкетила Назарова, полученных при действии металлического калия или натрия на соответствующие кетоны. Реакции проводились в тщательно очищенном эфире или бензоле в токе сухого азота при комнатной температуре. Кетилы получались в виде окрашенных твердых осадков на кусочках металла. Измерения проводились на частоте 9800 MHz на радиочастотном спектрометре с магнитной модуляцией поля. Были измерены ширины линий поглощения $\Delta H_{1/2}$ кетилов по сравнению со стандартным веществом — 1,1-дифенилпикрилгидразилом в порошке. Полученные результаты приведены в таблице.

Наименование метила	Раствори-тель	$\Delta H_{1/2}$ в гауссах	Наименование метила	Раствори-тель	$\Delta H_{1/2}$ в гауссах
Гексаметилацетоннат-рийкетил	Эфир	~12	Дидифенилкалийкетил	Эфир	6,6
			Антрахинонкалийкетил	Бензол	4,9
Фенантренхинонкалий-кетил	Бензол	7,6	Бензофенонкалийкетил	»	4,0
Фенилдифенилкалийке-тил	»	7,0			

Факторы спектроскопического расщепления у всех кетилов оказались близки между собой и близки к g-фактору гидразила: $g_{кетила} - g_{гидразила} \pm 0{,}0010$.

В настоящее время мы исследуем кетилы ряда других кетонов. Подробные результаты и их обсуждение будут опубликованы позже.

ВЫВОДЫ

Исследованы спектры электронного парамагнитного поглощения шести металлкетилов, в том числе гексаметилацетоннатрийкетила. Измерены ширины линий поглощения.

Институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступило 16.IX.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Schlenk, Ber. 44, 1182 (1911); 46, 2840 (1913).
2. F. Allen, S. Sugden, J. Chem. Soc. 1936, 440.
3. E. Müller, W. Janke Z, Elektrochem. 45, 380 (1939).
4. C. Hutchinson, R. Pastor, A. Kowalsky, J. Chem. Phus. 20, 534 (1952).
5. R. Pastor, J. Turkevich, J. Chem. Phys. 23, 1731 (1955).
6. И. Н. Назаров, Кандидатская диссертация, ЛГУ, 1935.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 4

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

Глубокоуважаемый редактор!

До настоящего времени не была экспериментально доказана возможность существования устойчивой стереохимической конфигурации атома углерода, связанного с металлом, в том случае, когда молекула имеет единственный асимметрический центр. Нам удалось доказать это, впервые расщепив на антиподы рацемические ртутноорганические соли: 2-броммеркурбутан и 5-броммеркур-2-метилгексан. Алкилмеркурбромид симметризовался станнитом натрия, а диалкилртуть обрабатывалась ртутной солью моноэтилового эфира *d*-винной кислоты. Полученные ртутноорганические диастереомеры разделялись кристаллизацией, после чего остаток оптически активной кислоты в диастереомере заменялся на бром действием $CaBr_2$

$$(R_1R_2R_3\overset{*}{C})_2Hg + (C_2H_5OOCCHOHCHOHCOO)_2\,Hg \rightarrow$$

$$\rightarrow 2R_1R_2R_3\overset{*}{C} - HgOOCCHOHCHOHCOOC_2H_5 \rightarrow \text{(смесь двух диастереомеров)}$$

$$\xrightarrow[\text{(после разделения диастереомеров)}]{CaBr_2} \underset{\text{антипод (I)}}{R_1R_2R_3\overset{*}{C} - HgBr} + \underset{\text{антипод (II)}}{R_1R_2R_3C - HgBr}$$

Антиподы имеют следующее удельное вращение (в хлороформе; $c = 1{,}7$; $l = 1$):

$$CH_3CH\,(HgBr)\,CH_2CH_3\text{: (I) } [\alpha]_D^{18} + 10{,}7° \pm 0{,}8°;$$

$$\text{(II) } [\alpha]_D^{18} - 10° \pm 1{,}0°$$

$$CH_3CH\,(HgBr)\,CH_2CH_2CH\,(CH_3)_2 \text{ (I) } [\alpha]_D^{18} - 41{,}6° \pm 5°;$$

$$\text{(II) } [\alpha]_D^{18} + 25° \pm 2{,}0°$$

Вполне возможно, что мы осуществили не полное, а лишь частичное расщепление рацематов. Ясно также, что антипод (II) во втором случае в чистом виде нами не получен.

Следует отметить, что возможность существования устойчивых ртутноорганических антиподов вытекает из результатов наших предыдущих работ по получению ртутноорганических диастереомеров, отличающихся лишь конфигурацией атома углерода, связанного со ртутью [1].

О. А. Реутов и Э. В. Углова

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
17. XII. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов и С. С. Поддубная, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1953, 649; О. А. Реутов и Лу Цзинь-чжу, Докл. АН СССР 110, 575 (1956); Лу Цзинь-чжу, Диссертация, М., 1957.

О ПОДВИЖНОСТИ АТОМОВ ВОДОРОДА В ТРЕТИЧНЫХ АЛКИЛХЛОРИДАХ В ПРИСУТСТВИИ ЛЬЮИСОВСКИХ КИСЛОТ

Глубокоуважаемый редактор!

Мы обнаружили, что в третичных алкилхлоридах атомы водорода приобретают протонную подвижность в присутствии солей координационно-ненасыщенных металлов, относящихся к льюисовским кислотам. Так, например, третичный хлористый бутил, практически не вступающий в реакцию водородного обмена с безводной уксусной кислотой, обогащенной дейтерием, легко на холоду в той же среде обменивает атомы водорода на дейтерий в присутствии $FeCl_3$, $SbCl_5$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$, $HgCl_2$ и др.

Исследование кинетики водородного обмена третичных алкилхлоридов показало, что скорость обмена существенно зависит от природы металла. По их влиянию на скорость водородного обмена льюисовские кислоты располагаются в следующий ряд: $FeCl_3 \gtrsim SbCl_5 > SnCl_4 > ZnCl_2 > HgCl_2$, сходный с рядом уменьшения каталитической активности этих солей в реакциях типа реакции Фриделя и Крафтса.

Мы полагаем, что причиной описанного действия льюисовских кислот является их содействие гетеролизу связи углерод — хлор и что водородный обмен в этих случаях связан с образованием иона карбония.

В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов и Е. В. Быкова

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 10.I.1959

КОНФИГУРАЦИЯ α,β-ДИФЕНИЛ-β-АНИЛИНОПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ

Глубокоуважаемый редактор!

В работе, посвященной синтезу 2,3-дифенил-3-метиламинопропионовой кислоты [1], было высказано намерение исследовать конфигурации β-аминокислот, получаемых из оснований Шиффа и арилуксусных кислот. Этот вопрос исследуется нами. При щелочном гидролизе этилового эфира α, β-дифенил-β-анилинопропионовой кислоты, полученного из бензальанилина и этилфенилацетата в присутствии безводного хлористого алюминия [2], ранее нами была выделена только одна свободная β-анилинокислота с т. пл. 171 — 172° (I), соответствующая по конфигурации исходному эфиру [3]. Теперь нами выделен и второй рацемат — с т. пл. 157 — 158° (II), идентичный с α, β-дифенил-β-анилинопропионовой кислотой, полученной из бензальанилина и металлорганических производных фенилуксусной кислоты [4—6]. С бензолсульфохлоридом в щелочной среде (II) дает 1,3,4-трифенилазетидинон-(2) с 89%-ным выходом [7], что подтверждается и нами. Получить таким же способом β-лактам из (I) не удалось — из реакционной смеси мы выделили обратно до 90% исходной кислоты.

Так как образование β-лактамов по этому способу должно являться цис-циклизацией, то на основании конформационных представлений (см., например, [8]) можно считать, что (I) обладает эритро-, а (II) — треоконфигурацией.

Б. Й. Куртев, Н. М. Моллов и Е. М. Симова

Софийский государственный университет

Поступило 17.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Th. Bieber, R. Sites, J. Chiang, J. Organ. Chem. 33, 300 (1958).
2. Б. Й. Куртев и Н. М. Моллов, Докл. АН СССР 101, 1069 (1955).
3. Б. Й. Куртев и Н. М. Моллов, Докл. Болг. АН 8, 21 (1955).
4. Б. Й. Куртев и Ст. Робев, ibid 4, 37 (1951).
5. Ал. Спасов и Ст. Робев, Докл. АН СССР 95, 817 (1954).
6. Н. Мареков, Г. Васильев и В. Алексиева, Докл. Болг. АН 10, 217 (1957).
7. Ал. Спасов, Ст. Робев и В. Панайотова, Год. Соф. ун-та, кн. 2 — химия 49, 109 (1956).
8. Л. Д. Бергельсон, Успехи химии 27, 817 (1958).



МИРРА ОСИПОВНА КОРШУН

(некролог)

1 декабря 1958 г. скончалась Мирра Осиповна Коршун — создатель советской школы количественного органического микроанализа, заведующая Лабораторией микроанализа Института элементоорганических соединений АН СССР.

Мирра Осиповна родилась 21 августа 1900 г. вг. Вильно. По окончании 4-классной прогимназии Мирра Осиповна с 13 лет идет работать ученицей фармацевта. Работая затем в аптеках и на заводе, она продолжает учебу и в 1929 г. оканчивает химический факультет II МГУ по специальности органическая химия. По окончании университета Мирра Осиповна продолжает работать химиком в цехе, а с 1933 г. приступает к работе в области органического микроанализа в качестве руководителя аналитической группы. В 1937 г. М. О. Коршун организует и возглавляет Лабораторию микроанализа в Институте органической химии, а в 1954 г.—лабораторию в Институте элементоорганических соединений АН СССР, которой она руководила до последних дней.

Стремясь найти наилучшее разрешение аналитических задач, которые ставила развивающаяся органическая химия, Мирра Осиповна отказывается от старых классических методов микроанализа и находит более рациональный путь элементарного анализа органических веществ. Для этого ею был введен в практику новый принцип разложения органических соединений—«пиролитическое сожжение». На основании глубокого, всестороннего изучения этого процесса Мирра Осиповна создала целый раздел органического элементарного анализа — скоростные микрометоды одновременного определения нескольких элементов из одной навески многоэлементарного органического соединения. Методы М. О. Коршун характерны большой точностью, быстротой и вместе с тем простотой и изяществом; благодаря своим несомненным преимуществам перед классическими методами они получили очень скоро широкое распространение у нас в Советском Союзе и за границей. Этому немало способствовала важная работа М. О. Коршун по созданию стандартных типов микроаналитической аппаратуры и весов и внедрению их в производство. В 1958 г. работы М. О. Коршун по скоростным методам анализа были представлены на соискание Ленинской премии.

М. О. Коршун много сил отдавала делу воспитания кадров квалифицированных микроаналитиков, пропаганде новых прогрессивных методов анализа; ею написаны две монографии и 50 научных статей. Мирра Осиповна была активным членом Аналитической комиссии при Президиуме АН СССР, незадолго до кончины она была избрана членом комиссии по микрохимическим методам Международного союза по чистой и прикладной химии.

Плодотворная деятельность М. О. Коршун была отмечена Советским правительством орденом Трудового Красного Знамени и орденом Знак Почета. Мирра Осиповна была не только крупным ученым, но и прекрасным человеком. Все, знавшие Мирру Осиповну, будут всегда помнить ее большую любовь к людям и ее беззаветную преданность советской науке и Родине.

СОДЕРЖАНИЕ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

CONTENTS

SHORT COMMUNICATIONS

LETTERS TO THE EDITOR

CHRONICLE

Цена 15 руб.